الإيمان - العلم - العمل

كيميـــــاء الحفـــز والســـطوح

دكتور/ محمد مجدى عبد الله واصل
أستاذ الكيمياء الفيزيائية
بكلية العلوم - جامعة الأزهر

٢٠٠٤

كيمياء الحفز والسطوح

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿ اقْرَأْ وَرَبُّكَ الأَكْرَمُ (٣) الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ (٤) عَلَّمَ الإِنسَانَ مَا لَمْ يَعْلَمْ (٥) ﴾

صدق الله العظيم

سورة العلق (٣ - ٥)

الكتـــــاب : كيمياء الحفز والسطوح
المـــؤلـــف : أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل
رقم الطبـعـة : الأولى
تاريخ الإصدار : ١٤٢٥هـ - ٢٠٠٤م
حـقـوق الطبع : محفوظة للمؤلف
النــاشـــر : دار النشر للجامعات
رقـم الإيـداع : ٢٠٠٣/٢٠٧٨٤
الترقيم الدولي : ISBN 977 - 316 - 120 - X
الـــكـــود : ٢/٢٩٢

دار النشر للجامعات - مصر
ص.ب ١٣٠ محمد فريد ١١٥١٨ - القاهرة - تليفاكس : ٤٥٠٢٨١٢

إهداء

إلى روح أبى وأمى ...
إلى زوجتى وأولادى وأحفادى ...
إلى أبنائى وبناتى الطلاب ...
إلى إخوانى الباحثين والباحثات ...
إلى كل طلاب العلم ...

المؤلف

بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة

أحمدك الله حمداً طاهراً مباركًا يليق بجلال وجهك وعظيم سلطانك وأصلي وأسلم على مُعلم البشرية سيدنا محمد وعلى آله وصحبه وبعد ..

فحرصًا مني على توفير المراجع اللازمة لدراسة فروع الكيمياء الفيزيائية فيسرني أن أقدم للمكتبة العربية هذا الجهد المتواضع وهو « كيمياء الحفز والسطوح » ولو نظرنا إلى هذا الفرع لوجدنا أن أية صناعة مهمة من الصناعات القائمة في عصرنا هذا لا تخلو من عمليات الحفز وعمليات الإمتزاز والإبتزاز ، ومثال ذلك صناعات البترول والزيوت والصابون والألبان والأصباغ . كما تتدخل كيمياء الحفز والسطوح في معظم العمليات الحيوية التي تتم في جسم الإنسان . وتلعب العوامل الحفازة دوراً هاماً في دعم وتطور الاقتصاد الوطني في أي بلد ، كما تساهم العوامل الحفازة في قيام وتطور الصناعات المختلفة ، كما تساهم في التقدم التكنولوجي الذي نعيشه في عصرنا هذا .

ولقد حاولت جاهداً أن يكون عرض الموضوعات به كثير من العمق والشمول حتى تفي بمتطلبات طالب الجامعة وأيضًا تكون عونًا لطلاب الدراسات العليا والباحثين في مجال كيمياء الحفز والسطوح . وكذلك الباحثين في مجالات فيزياء الحالة الصلبة وفيزياء السطوح وأيضًا المهندس الكيميائي والمهتمين في قطاعات الصناعات المختلفة .

وأسأل الله العلي القدير ، أن يوفقنا جميعًا دارسين وباحثين ..

والله ولي التوفيق ،،

المؤلف

دكتور/ محمد مجدى عبد الله واصل

المحتـــويات

أولاً : كيمياء الحفز



بسم الله الرحمن الرحيم

كيمياء الحفز

مقدمة :

تختص كيمياء الحفز بدراسة التفاعلات الحفزية ، والعوامل الحفازة وتحضيرها وخواصها . وأيضًا الحركية الكيميائية للتفاعلات الحفزية ، سواء فى الحالة المتجانسة أو غير المتجانسة . وكذلك التطبيق العملى فى معظم الصناعات الكيميائية .

عملية الحفز : Catalysis

هى العملية التى يحدث فيها تغير فى سرعة التفاعل الكيميائى تحت تأثير إضافة بعض المواد (الحفازات) وإما أن تكون هذه العملية متجانسة أى أن المتفاعلات والمواد الحفازة من صنف واحد ، أو تكون غير متجانسة بمعنى أن يختلف صنف الحفازات عن المتفاعلات .

العوامل الحفازة (الحفازات) : Catalysts

هى المواد التى تضاف إلى التفاعل الكيميائى فتغير من سرعته . فإذا زادت سرعة التفاعل الكيميائى ، سمى العامل الحفاز موجب أى أن هناك عوامل حفازة موجبة ، ولكن إذا قلت سرعة التفاعل الكيميائى سميت بالعوامل الحفازة السالبة .

ولقد وجد أن التغير فى سرعة التفاعل الكيميائى يتناسب تناسبًا طرديًا مع تركيز العامل الحافز وذلك فى التفاعلات الحفزية المتجانسة .

كذلك وجد أن العامل الحافز يشارك فى التفاعل ذاته ، حيث تكون هذه المشاركة عن طريق تكوين المركب الوسط النشط الذى يظهر فى بداية التفاعل ، ثم بعد ذلك فى نهاية التفاعل يعود العامل الحافز دون أن يتغير كيميائيًا ، ولكن أحيانًا نجد أن العامل الحافز الصلب قد يتغير من بللورات خشنة إلى بللورات ناعمة فى نهاية التفاعل . كما يحدث فى بللورات ثانى أكسيد المنجنيز $Mn\ O_2$ عند استخدامها فى تحلل كلورات البوتاسيوم . فنجد أن هذه البللورات تتحول فى نهاية التفاعل إلى بودرة ناعمة . وهذا تغير فيزيائى فى الشكل فقط .

بعض الخصائص العامة للحفازات :

١ - لابد أن تكون كمية العامل الحافز المطلوبة لإحداث تغير فى سرعة التفاعل الكيميائى تكون دائماً صغيرة . حيث أظهرت النتائج العملية أن ١٠^-١٣ جرام مكافئ من كبريتات النحاس $Cu\ SO_4$ تكفى لإحداث تغير فى سرعة تفاعل أكسدة كبريتات الصوديوم بواسطة الأكسجين فى وسط مائى .

٢ - كذلك وجد أن عامل الحفز لا يمكن أن يزيح نقطة الإتزان فى التفاعلات العكسية ، لأن عامل الحفز يؤثر بنفس الطريقة والكمية على التفاعل الطردى والعكسى . ومثال ذلك نجد ١٩٪ من يوديد الهيدروجين تتحلل عند ٣٥٠ م° . وفى الجدول التالى رقم (١) نجد أن الإتزان فى تحول البارالدهيد إلى الدهيد يعتبر ثابتاً على الرغم من الأخذ فى الإعتبار طبيعة العامل الحافز وكميته .

جدول رقم (١)
تأثير اختيار عامل الحفز عند ٦٠,٥ م°
فى التفاعل العكسى لتحول البارالدهيد إلى الدهيد

عامل الحفز	كمية عامل الحفز المستخدمة	الزيادة فى الجسم عند القرب من الإتزان
ثانى أوكيد الكبريت SO_2	٠,٠٦٨	٨,١٩
كبريتات الزنك $Zn\ So_4$	٢,٧	٨,١٣
حمض الهيدروكلوريك HCl	٠,١٣	٨,١٥
حمض الأكساليك $(COOH)_2$	٠,٥٢	٨,٢٧
حمض الفوسفوريك $H_3\ PO_4$	٠,٥٤	٨,١٠

٣ - أيضاً وجد أن كل عامل حفز متخصص : حيث يغير سرعة تفاعل واحد أو مجموعة تفاعلات محددة فمثلاً يتحلل الكحول الإيثيلى إلى ماء وإيثيلين فى وجود أكسيد الألومنيوم كعامل حافز ، بينما يتحلل الكحول الإيثيلى إلى الهيدروجين والأسيتالدهيد فى وجود النحاس كعامل حفز كما يلى

$$CH_3 . CH_2 . OH \xrightarrow{Cu} CH_3 . CHO + H_2$$

$$CH_3 . CH_2 . OH \xrightarrow{Al_2O_3} CH_2 = CH_2 + H_2 O$$

وتقسم التفاعلات الحفزية إلى نوعين : وهما تفاعلات حفزية متجانسة ، وتفاعلات حفزية غير متجانسة . وهناك بعض الأمثلة :

(أ) التفاعلات الحفزية المتجانسة : Homogeneous Catatytic Reactions

$$2\,SO_2 + O_2 \xrightarrow{NO} 2\,SO_3\,.$$

$$CH_3\,.\,CHO \xrightarrow{I_2} CH_4$$

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6\,.$$

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H^+/OH^-} CH_3\,.\,COOH + C_2H_5OH.$$

(ب) التفاعلات الحفزية الغير متجانسة : Homogeneous Catatytic Reactions

$$2\,SO_2 + O_2 \xrightarrow{Pt} 2\,SO_3$$

$$N_2 + 3\,H_2 \xrightarrow{Fe} 2\,NH_3$$

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \xrightarrow{Pt} 4\,NO + 6\,H_2O$$

تحضير العامل الحافز : Prepartion of Catalyst

يمتاز العامل الحافز المحضر بهدف استخدامه في المعمل بمساحة سطح صغيرة ، وبفاعلية قليلة قياساً بالعامل الحافز المحضر بهدف استخدامه في الصناعة . حيث يمتاز الأخير بمساحة سطح كبيرة وفاعلية أيضاً عالية . ويمكن تقسيم العوامل الحفازة من ناحية التحضير إلى نوعين :

العامل الحافز الفلزى ، والعامل الحافز المركب : فالعامل الحافز الفلزى هو الذى يحضر على هيئات مختلفة مثل الغشاء أو السلك أو الشريط وأحياناً يكون على هيئة محلول غروى أو معلق . بينما العامل الحافز المركب يحتوى على مركب واحد أو عدة مركبات . وتختلف نسبة أحد المركبين إلى الآخر ، فأحياناً يوجد أحدهما بنسبة ضئيلة جداً ، وهذه النسبة البسيطة تعمل على زيادة وتحسين خواص العامل الحافز . وهذه المادة المضافة إلى عامل الحفز بنسبة ضئيلة جداً تسمى بالمنشط Promoter . وأحياناً تكون نسبة أحد المركبين فى العامل الحافز كبيرة ، وذلك بهدف إلغاء بعض الخواص غير المطلوبة ، والعمل على تحسين الخواص الفيزيائية للعامل الحافز . وعند ذلك يسمى بالسند أو الحامل Support, Carrier .

وهناك بعض العمليات الضرورية لتحضير العامل الحافز وهى : أنه لابد من اختيار المادة الأولية المستعملة فى تحضير العامل الحافز ، ولابد من تنقية المادة الأولية وإزالة الشوائب منها ، كما يجب تحويل المادة الأولية النقية عن طريق التفاعلات الكيميائية إلى العامل الحافز المطلوب . وأيضًا يجب تجهيز العامل الحافز على شكل حبيبات أو مسحوق أو ترسيب على حامل ، ويجب تنشيط العامل الحافز المحمل بواسطة تعريضه لغاز أو بخار من مادة معينة . ويمكن من خلال عمليات الأكسدة والاختزال تغيير بعض خواص العامل الحافز . ومثال ذلك تحضير غشاء من النحاس بفاعلية عالية من نتر النحاس باختزال الراسب الذى يتكون عند إضافة محلول الأمونيا إلى محلول نترات النحاس .

ولقد وجد أن ظروف تجفيف الراسب المتكون ومن ثم طحنه إلى رقائق صغيرة تؤثر تأثيراً كبيراً على التركيب الكيميائى للمادة الناتجة ، وتستعمل أملاح الفورمات والأكسالات والأسيتات للحصول على الأكاسيد الفلزية أو على الفلزات نفسها ، وذلك عن طريق تسخين هذه المواد حتى تتفكك وتتطاير منها الأجزاء العضوية وتتبقى الأكاسيد أو الفلزات .

التفاعلات الحفزية المتجانسة
Homogeneous Catatytic Reactions

هناك أمثلة كثيرة للتفاعلات الحفزية المتجانسة مثل :

١ - تفاعلات الأسترة والتصبن للأسترات بواسطة الأحماض .

٢ - تفاعلات تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة الأيونات فى المحلول .

٣ - تفاعلات تحول السكريات .

٤ - تفاعلات البلمرة للأوليفينات السائلة بواسطة حمض الكبريتيك .

٥ - تفاعلات البلمرة للأوليفينات البخارية بواسطة فلوريد الهيدروجين .

٦ - تفاعلات الألكلة للبارافينات أو البنزين مع الأوليفينات فى وجود ثالث كلوريد البورن أو فلوريد الهيدروجين .

٧ - تفاعلات تحضير البروتين والميتابلازم بواسطة الإنزيمات .

ولقد تبين أن غالبية هذه التفاعلات الحفزية المتجانسة تتم عن طريق تكوين مركب وسط نشط ، ويكون نتيجة اتحاد أحد المواد المتفاعلة مع العامل الحافز . ومثال ذلك : أكسدة حمض الأرثوفوسفوريك مع فوق كبريتات البوتاسيوم بواسطة يوديد الهيدروجين :

$$H_3PO_3 + K_2S_2O_8 + H_2O \xrightarrow{2\,HI} H_3PO_4 + K_2SO_4 + H_2SO_4$$

وبتتبع خطوات سير هذا التفاعل وجد أنه فى البداية يكون عديم اللون ثم بعد فترة يتكون لون بنى يعزى إلى تكوين اليود . وفى نهاية التفاعل يعود إلى عديم اللون . وهذا يدل على أن التفاعل يتم على خطوتين : الأولى ويتكون منها المركب الوسط وهو اليود كما يلى :

الخطوة الأولى : تكوين المركب الوسط النشط :

$$K_2S_2O_8 + 2\,HI \longrightarrow I_2 + H_2SO_4 + K_2SO_4 .$$

المركب الوسط النشط (بنى اللون)

الخطوة الثانية : وهى أعادة تنشيط عامل الحفز يوديد الهيدروجين وتحول حمض الأرثوفوسفوريك إلى حمض الفوسفوريك كما يلى :

$$H_3PO_3 + H_2O + I_2 \longrightarrow 2\,HI + H_3PO_4 .$$

وهناك مثال آخر على ذلك : وهو أكسدة أيون الثيوكبريتات بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين فى وجود وسط حامضى أى أن :

$$2\,S_2O_3^{2-} + H_2O_2 + 2\,H^+ \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2\,H_2O\,.$$

وعامل الحفز هنا هو أيون اليود (I^-) . حيث وجد أن هذا التفاعل يتم على ثلاث خطوات ينتج بها مركبين وسطين نشطين هما IO^- , I_2 كما يلى :

$$I^- + H_2O_2 \longrightarrow IO^- + 2\,H_2O\,.$$

$$I^- + IO^- + 2\,H^+ \longrightarrow I_2 + 2\,H_2O\,.$$

$$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2\,I^-$$

التغير فى طاقة الوضع فى العمليات الحفزية :

لنفرض أن لدينا تفاعل ثنائى الجزيئية يتم بدون عامل حفز ، وبمقارنته بتفاعل مثله يتم فى وجود عامل حفز لمعرفة مدى التغير فى طاقة الوضع لكل منهما . نجد فى حالة عدم وجود عامل حافز يكون التفاعل كما يلى :

$$A + B \longrightarrow AB^* \longrightarrow C + ...$$

متفاعلات　　مركب وسط نشط　　ناتج

ولكن فى وجود عامل حفز نجد أن التفاعل يتم على ثلاث خطوات هى :

١ - تكوين المركب الوسط النشط Acat نتيجة لتفاعل عكسى بين عامل الحفز وأحد المواد المتفاعلة :

$$A + cat \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Acat$$

مركب وسط نشط

٢ - تكوين المركب المعقد النشط (AB^+) Cat نتيجة لتفاعل المركب الوسط النشط الناتج من الخطوة الأولى مع المادة المتفاعلة الثانية :

$$Acat + B \xrightarrow{k_3} (AB^*)\,cat$$

مركب معقد نشط

٣ - تكوين الناتج وإعادة عامل الحفز

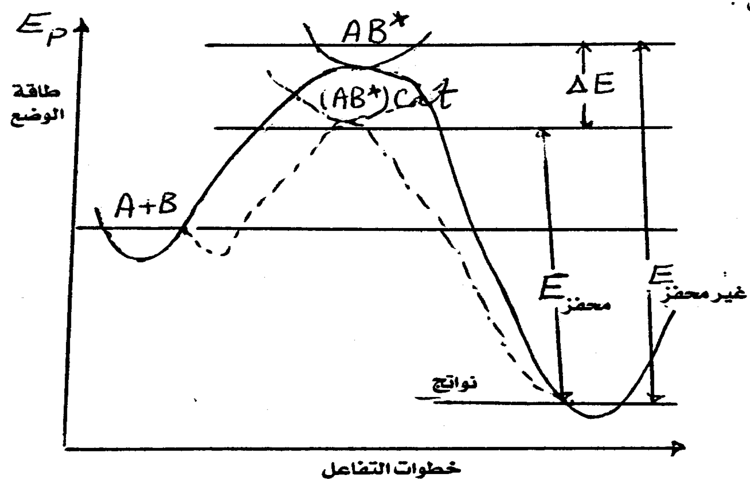
$$(AB^*)\,cat \xrightarrow{k_4} Cat + C$$ (ناتج)

وشكل التغير فى طاقة الوضع معروف بالنسبة للعمليات الغير حفزية .

إما العمليات الحفزية ، فنلاحظ أن المركب الوسط ينتج أولاً ، كنتيجة لأن طاقة الوضع للنظام تختلف عن الحالة الأولية بمقدار حرارة تكوين مادة المركب الوسط Acat . وبعد ذلك ينتج المركب المعقد النشط Cat (AB*) الذى تكون طاقته مقابلة لأعلى وضع فى منحنى الطاقة . وبعد ذلك يتحلل المركب المعقد النشط Cat (AB*) إلى الحالة النهائية على إعتبار أن طاقته مطابقة للعمليات الغير حفزية . ولو أن شكل الانتقال من المركب المعقد النشط فى غياب عامل الحفز إلى ظهور المركب المعقد النشط فى منهجية العمليات الحفزية يكون طارد للحرارة . أى أن :

$$AB^* + Cat \longrightarrow (AB^*)\,cat + \Delta H$$

وعندما تكون ΔH أقل من الصفر فإن طاقة التنشيط للعمليات الحفزية تكون أقل بمقدار ΔE عن طاقة التنشيط للعمليات التى تتم بدون عامل حفز كما فى الشكل التالى :



ونجد اختلاف طاقة التنشيط باستخدام عامل حفز نشط عن العمليات التى تتم بدون عامل حفز بمقدار ٤٠ كيلو جول / مول أو أكثر . وبالتالى فإن سرعة التفاعلات الحفزية تكون أكبر من التى تتم بدون عامل حفز بمقدار ٢,٥ × ١٠^٨ مرة عند درجة حرارة ٣٠٠ درجة مطلقة .

الكيمياء الحركية للتفاعلات الحفزية المتجانسة

Kinetics of homogenous calalytic ractions

تبين مما سبق أن التفاعلات الحفزية المتجانسة تتم على ثلاث خطوات هى :

(١) المركب الوسط النشط $A + Cat \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Acat$

(٢) المركب المعقد النشط $Acat + B \xrightarrow{k_3} (AB^*)\ cat$

(٣) .... (ناتج) $(AB^*)\ cat \xrightarrow{k_4} Cat + C$

- أوضحت نظرية المعقد النشط أن سرعة التفاعل الحفزى المتجانس تتحدد بسرعة تحلل هذا المركب المعقد النشط إلى نواتج . أى أن أبطأ خطوة فى هذا التفاعل هى رقم (٣) وبناءاً على ذلك فإن معادلة سرعة التفاعل تكون :

$$\frac{d[c]}{dt} = k_4'\,[\,(AB^*)\ Cat\,] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (٤)$$

وفى هذه المعادلة السابقة لابد من الحصول على تركيز المركب المعقد النشط وذلك بتطبيق مبدأ الحالة المستقرة. نجد أن سرعة تكوين المركب المعقد النشط هى :

$$\frac{d\,(AB^*)\ cat}{dt} = k_3\,[Acat]\,[B] - k_4\,[\,(AB^*)\ cat\,] = \text{صفر} \ \ldots\ldots (٥)$$

$$\therefore [\,(AB^*)\ cat\,] = \frac{k_3}{k_4}\ [\,Acat\,]\,[\,B\,] \quad \ldots\ldots\ldots (٦)$$

وبالنظر إلى المعادلة رقم (٦) يتضح أنه لابد من معرفة تركيز المركب الوسط (Acat) وذلك بتطبيق مبدأ الحالة المستقرة نجد أن سرعة تكوين المركب الوسط النشط هى :

$$\frac{d\,(Acat)}{dt} = k_1\,[\,A\,]\,[\,cat\,] - k_2\,[\,Acat\,] - k_3\,[\,Acat\,]\,[\,B\,] = O \ \ldots (٧)$$

وبذلك يكون :

$$[\,Acat\,] = \frac{k_1\,[\,A\,]\,[\,cat\,]}{k_2 + K_3\,[\,B\,]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (٨)$$

وبالتعويض بمعادلة (٨) فى معادلة (٦) حتى نحصل على تركيز المركب المعقد النشط . وبذلك يمكن التعويض بعد ذلك فى المعادلة الرئيسية التى تعبر عن سرعة التفاعل بأكمله وهى معادلة رقم (٤) فنحصل على :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k_1 + k_3\,[A]\,[B.]}{k_2 + k_3\,[\,B\,]}\ [\,cat\,] \ \ldots\ldots - ٩$$

ويتضح من هذه المعادلة أن سرعة التفاعل الحفزى المتجانس تتناسب مع تركيز عامل الحفز وهذا يتفق تماماً مع النتائج العملية .

التحلل الحفزى المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2

التحلل الحفزى المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين في محلول مائى يكون باستخدام عامل حفز مثل أيونات : Fe^{2+} ، Fe^{3+} ، $Cr_2O_7^{-2}$ ، WO_4^{2-} ، MoO_4^{2-} .

وفى عام ١٩٢٦ قام العالم شبتلسكى باستخدام هذا التفاعل وهو التحلل الحفزى المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين كمثال لشرح نظرية تكوين المركب الوسط النشط فى التفاعلات الحفزية المتجانسة . وقام هذا العام بوضع خطوات هذه النظرية كما يلى :

١ - أن عامل الحفز يكون مركب وسط نشطًا غير مستقر مع أحد المواد المتفاعلة .
٢ - تفاعل تكوين هذا المركب الوسط النشط يكون نسبيًا تفاعل عكسى سريع .
٣ - هذا المركب الوسط الغير مستقر يتحلل نسبيًا وببطء إلى النواتج وعامل الحفز .
٤ - السرعة الكلية لهذه العملية تتناسب مع تركيز المركب الوسط .

ولتوضيح هذه النظرية نفرض أن تكوين المركب الوسط يمثل بالمعادلة الآتية :

$$1)\ nA + Cat \rightleftharpoons M$$

$$2)\ M \rightleftharpoons Cat + C \ (\text{ناتج})$$

حيث A = جزئ من المواد المتفاعلة . n = عدد الجزيئات المتفاعلة .

Cat = حزئ عامل الحفز . M = جزئ المركب إلوسط المتكون .

وحيث أن التفاعل الأول تفاعل عكسى . فإن ثابت الإتزان يكون :

$$K = \frac{[M]}{[A]^n [Cat]}$$

حيث $[cat] = [cat]_0 - [M]$ حيث $[cat]_0$ هو التركيز المبدئى للحافز .

$$\therefore K = \frac{[M]}{[A]^n ([Cat]_0 - [M])}$$

ومن ذلك يمكن الحصول على تركيز المركب الوسط المتكون أى :

$$[M] = \frac{K[A]^n [Cat]}{1 + K[A]^n}$$

وحيث أن السرعة الكلية لهذه العملية تتحدد بسرعة تحلل المركب الوسط .

$$M = \xrightarrow{k_{decom}\ \text{تحلل}} Cat + C \ (\text{ناتج})$$

إذن نحصل على :

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_{decom}^{\text{تحلل}} [M]$$

$$= \frac{k_{decom}^{\text{تحلل}}\, k\, [A]^n [Cat]}{1 + k\, [A]^n}$$

من هذا يتضح :

أولا : أن سرعة هذا التفاعل تتناسب طرديًا مع تركيز عامل الحفز .

ثانيًا : أن رتبة هذه العملية تكون بين الصفر و n ويلاحظ أنه عندما يكون $K[A]^n$ أكبر من الواحد . فإن الإتزان يزاح ناحية تكوين المركب الوسط ونجد أيضًا أن رتبة هذه العملية تساوى صفر كما يلى :

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_{decom} \quad [Cat]$$

ولكن عندما يكون $K[A]^n$ أقل من الواحد . فإن الإتزان يزاح ناحية المواد المتفاعلة وتكون رتبة هذه العملية تساوى n كما يلى :

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_{decom} \quad [A]^n [Cat]$$

وفيما يلى دراسة بعض حالات التحلل الحفزى المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين .

أولا - التحلل الحفزى المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات الكرومات :

عند دراسة التحلل الحفزى المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيون الكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ وذلك بتغير درجة الحرارة للعملية من صفر إلى ٥٦ م° ولقد تبين أنه بتغير درجة الحرارة فى المدى السابق ، فإن رتبة التفاعل تتغير من صفر إلى ٢٠, وأن تكون المركب الوسط يكون طارد للحرارة من الرتبة الثانية أى أن التفاعل يتم هكذا :

$$2H_2O_2 + CR_2O_7^{2-}\ (\text{عامل الحفز}) \rightleftharpoons \underset{\text{مركب وسط نشط}}{Cr_2O_9^{2-}} + 2H_2O$$

$$Cr_2O_9^{2-} \xrightarrow{k^{\cdot}\ \text{تحلل}} Cr_2O_7^{2-} + C\ (\text{ناتج})$$

ولقد وجد أن حرارة هذا التفاعل ΔH تساوى = - ١١,٤ كيلو جول / مول .

وطبقًا لنظرية المركب الوسط ، فإن سرعة التفاعل تتحدد بسرعة تحلل المركب الوسط النشط $Cr_2O_9^{2-}$ أى أن المعادلة الحركية تكون كما يلى :

$$\frac{-d[H_2O_2]}{dt} = k_{decom} \text{ تحلل } [Cr_2O_9^{2-}]$$

$$= \frac{k_{decom}\, k\, [Cr_2O_7^{2-}][H_2O_2]^2}{1 + k[H_2O_2]^2}$$

ثانيًا ـ التحلل الحفزى المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات الموليبدات :

من أهم تطبيقات نظرية المركب الوسط هى التى قام بها العالم « كوبوزيف » حيث قام بعملية التحلل الحفزى المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين فى وجود أيونات الموليبدات . ولقد نجح فى فصل مركبين وسطين : الأول ولونه أصفر وهو فوق الموليبدات MoO_6^{2-} والذى يتكون كما يلى :

$$2H_2O_2 + MoO_4^{2-} \rightleftharpoons MoO_6^{2-} + 2H_2O$$

فوق الموليبدات الأصفر

والمركب الوسط الثانى ولونه أحمر والذى يتكون كما يلى :

$$4H_2O_2 + MoO_4^{2-} \rightleftharpoons MoO_6^{2-} + 4H_2O$$

فوق الموليبدات الأحمر

ويلاحظ أن فوق الموليبدات الأحمر يتكون عندما يزداد تركيز فوق أكسيد الهيدروجين وكلا المركبين غير مستقرين حركيًا . فسرعة تحلل فوق الموليبدات الأصفر هى :

$$MoO_6^{2-} \longrightarrow MoO_4^{2-} + O_2$$

وعلى ذلك فالتفاعل العام لهذا المركب الوسط هو :

$$1)\ 2H_2O_2 + MoO_4^{2-} \rightleftharpoons MoO_6^{2-} + 2H_2O$$
$$2)\ MoO_6^{2-} \longrightarrow MoO_4^{2-} + O_2$$

بينما تكون سرعة تحلل فوق الموليبدات الأحمر كما يلى :

$$MoO_8^{2-} \longrightarrow MoO_4^{2-} + O_2$$

وتكون أكبر أربع مرات ونصف عن سرعة تحلل فوق المولبيدات الأحمر ، وعلى ذلك يكون التفاعل العام لهذا المركب الوسط هو :

$$1)\ 4H_2O_2 + MoO_4^{2-} \rightleftharpoons MoO_8^{2-} + 4H_2O$$

$$2)\ MoO_8^{2-} \longrightarrow MoO_4^{2-} + 2O_2$$

وفى تعرف آخر على هذه النظرية تبين أن فوق المولبيدات الأحمر يتحلل جزء منه جانبيًا إلى فوق المولبيدات الأصفر كما يلى :

$$MoO_8^{2-} + \longrightarrow 2MoO_6^{2-} + 2O_2$$

كما وجد أيضًا أن فوق المولبيدات الأصفر يتفاعل مع عامل الحفز ليعطى مركب وسط ثالث غير نشط ومستقر حركيًا وهو MoO_5^{2-} كما يلى :

$$MoO_6^{2-} + \underset{\text{عامل الحفز}}{MoO_4^{2-}} \longrightarrow 2MoO_5^{2-}$$

ويمكن وضع كل تفاعلات المركبات الوسطية الناتجة من تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيون المولبيدات MoO_4^{2-} فى المخطط التالى :

$H_2O_2 + MoO_4^{2-}$ ⇄ MoO_8^{2-} (مركب وسط أكثر نشاط)

$H_2O_2 + MoO_4^{2-}$ ⇄ MoO_6^{2-} (مركب وسط أقل نشاط)

MoO_8^{2-} —($-O_2$ ، تحلل جزيئى)→ MoO_6^{2-}

MoO_8^{2-} —($-2O_2$)→ MoO_4^{2-}

MoO_6^{2-} —($-O_2$)→ MoO_4^{2-}

MoO_4^{2-} → MoO_6^{2-} غير نشط ومستقر حركيا .

الحفز الحامضى والقاعدى Acid-Base Catal

كثير من التفاعلات فى المحاليل يتم إسراعها بوجود أيونات الهيدروجين (حامضى) أو أيونات الهيدروكسيل (قاعدى) مثل استرة الأحماض والكحولات ، والتحلل المائى للإسترات وكذلك تحلل السكر :

$$CH_3 . COOH + C_2H_5OH \xrightleftharpoons{H^+} CH_3 . COO C_2H_5 + H_2O .$$

$$H_2 + CH_3 . COO C_2H_5 \xrightleftharpoons{H^+/OH^-} CH_3 . COOH + C_2H_5OH .$$

$$H_2O + C_{12}H_{22}O_{11} \xrightleftharpoons{H^+} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 .$$

وقبل الدخول فى ميكانيكيات وحركيات التفاعلات الحفزية المتجانسة بواسطة الأحماض أو القواعد ، لابد من شرح مفصل لتعريفات الأحماض والقواعد .

وطبقًا للتعريفات التى وضعها برونستد ولورى فإن :

الحمض : هو المادة التى تمنح البروتون .

القاعدة : هى المادة التى تكتسب البروتون .

وذلك طبقًا للمعادلة :

$$\underset{\text{حمض}}{HA} \rightleftharpoons \underset{\text{بروتون}}{H^+} + \underset{\text{قاعدة}}{A^-}$$

وهذا النوع من الحمضى والقاعدة كما فى المعادلة السابقة يسمى متبادل . ومحلول الحمضى فى الماء يحتوى على زوجين متبادلين من الحمضى والقاعدة كما يلى :

$$\underset{\text{حمض}}{HA} + \underset{\text{قاعدة}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{حمض}}{H_3O^+} + \underset{\text{قاعدة}}{A^-}$$

والمحاليل المائية للقواعد تحتوى على زوجين متبادلين من الأحماض والقواعد مثل :

$$\underset{\text{قاعدة}}{NH_3} + \underset{\text{حمض}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{حمض}}{NH_4^+} + \underset{\text{قاعدة}}{OH^-}$$

يتضح مما سبق أن الماء يلعب دور كلاً من الحمض والقاعدة . والمواد التى تستطيع أن تعطى أو تأخذ البروتون تسمى مترددة . وبالتالى فليست الجزئيات فقط وإنما الأيونات

يمكن أن تكون أحماض وقواعد . وبهذا فالتحرك الرئيسى للحمض فى نظرية برونستد ولورى هو وجود البروتون فى جزئيه .

أما نظرية لويس فقد استبعدت إحتمالية عدم احتواء المادة على بروتون (هيدروجين) . مثل رابع كلوريد القصدير $Sn\ Cl_4$ وثالث فلوريد البورن BF_3 ، وثالث كلوريد الألومنيوم $Al\ Cl_3$ ، وثانى كلوريد الزنك $Zn\ Cl_2$. هذه المواد تظهر طبيعة حمضية ولها صفات الحمض على الرغم من أنها لا تملك خواص الأحماض .

وطبقًا لنظرية لويس . فإن :

الحمض : هو المادة التى تستطيع استقبال زوج إلكترونات من جزئ آخر لتكمل بهما استقرار مدارها الأخير .

القاعدة : هى المادة التى تشارك بزوج من الألكترونات مع ذرة أخرى ومثال ذلك :

$$Cl_3O^+ + :OH \longrightarrow H_2O + H:OH$$

حمضى   قاعدة

$$H_3O^+ + H{:}\ddot{N}{:}H\ (NH_3) \longrightarrow H_2O + [NH_4]^+$$

حمضى   قاعدة

ومثال آخر وهو تفاعل ثالث أكسيد الكبريت مع الماء . حيث نجد أن الماء هو القاعدة لأن به زوج حر من الألكترونات ، بينما ثالث أكسيد الكبريت هو الحمض لأنه يستخدم هذا الزوج من الإلكترونات الحر كما يلى :

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

حمضى   قاعدة به زوج حر من الألكترونات   حمض الكبريتيك

الوضع المثار للتفاعل

وطبقًا لطبيعة العامل الحافز فهناك أنواع عديدة من الحوافز الحمضية والقاعدية يمكن تحديدها كما يلى :

فالتفاعلات الحفزية الحمضية : يمكن تقسيمها إلى ثلاثة أنواع :

١ - **حفز حمضى نوعى :** عندما تنشط المادة الأولية أو تحفز بواسطة أيونات الهيدرنيوم أو الهيدروجين (H^+ ، H_3O^+) .

٢ - **حفز حمضى عام :** عندما تحفز المادة الأولية بأى ناتج مانح للبروتونات ما عدا أيونات الهيدرنيوم أو الهيدروجين .

٣ - **حفز باحث عن الألكترونات :** عندما تستخدم أحماض لويس كعوامل حفازة مثل $Sn\ Cl_4$ ، BF_3 إلخ ..

والتفاعلات الحفزية القاعدية : يمكن تقسيمها إلى ثلاثة أنواع :

١ - **حفز قاعدى نوعى :** ويتم حفز المادة الأولية بواسطة أيون OH^- .

٢ - **حفز قاعدى عام :** ويتم حفز المادة الأولية بواسطة أى مستقبل للبروتونات ما عدا أيون الهيدروكسيل OH .

٣ - **حفز باحث عن النواة :** وذلك باستخدام قواعد لويس أى المواد التى تشارك بزوج من الإلكترونات مع ذرة أخرى .

الحفز الحامضى والقاعدى النوعى (الحفز النوعى)

١ - الحفز الحامضى النوعى :

يعتبر التحلل المائى للإسترات مثالاً للحفز الحامضى النوعى . حيث نجد أن البروتون يشكل أيون الهيدرنيوم H_3O^+ الذى ينتقل بسرعة فائقة إلى ذرة الأكسجين الموجودة فى الكحول . ثم بعد ذلك نتيجة لمهاجمة الباحث عن النواة فى مجموعة الكربونيل أى فى ذرة الكربون بواسطة جزئ الماء . يتكون مركب وسط من النوع الأيونى الذى بدوره يتحلل مع تكوين الكحول وأيون حمضى يحمل الشحنة الموجبة (من نوع H_3O^+) الذى يعطى بروتونه إلى جزئ الماء كما يلى :

$$a)\quad R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR' + H_3O^+ \rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^+\langle^{H}_{R'} + H_2O$$

R = تابعة للحمضى

R` = تابعة للكحول

$$b)\quad R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^+\langle^{H}_{R'} + H_2O \xrightarrow{\text{بطيء}} R-\overset{O^-}{\underset{H\diagup O^+ \diagdown H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-O^+\langle^{H}_{R'}$$

$$\xrightarrow{\text{بطيء}} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^+H_2 + R'-OH$$

$$c)\quad R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^+H_2 + H_2O \xrightarrow{\text{سريع}} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H_3O^+$$

٢ - الحفز القاعدى النوعى :

ومثال ذلك التحلل المائى للإسترات فى وسط مائى وليس حامضى كما سبق شرحه فى الحفز الحامضى النوعى حيث أن الباحث عن النواة هنا سوف يهاجم أيون الهيدروكسيل فى وجود مجموعة الكربونيل ، بينما يهاجم الباحث عن الإلكترونات وهو ذرة الأكسجين فى مجموعة الكحول تهاجم جزئ الماء كما يلى :

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR' + HO^- + H-O-H \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}{}^{\sigma-} \cdots\cdots OR'^{\sigma-} \quad HO^{\sigma-} \quad H \quad O^{\sigma-} \cdots\cdots H$$

مركب وسط
(المركب المعقد النشط)

الباحث عن النواة = OH^-
الباحث عن الألكترونات = HOH

$$\longrightarrow OH^- + R'OH + R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$$

والمركب الوسط فى هذا التفاعل يمكن إعتباره هو المركبْ المعقد النشط وتدل علامة دلتا σ إلى الشحنة الجزيئية .

الحفز الحامضى والقاعدى العام :

١ - الحفز الحامضى العام : يشبه الحفز النوعى حيث يرتبط به مع تقديم البروتون فى الجزء المتفاعل من جزء المادة الأولية ومع الألكترون الذى يهاجم جزئ الماء . والاختلاف الوحيد عن ميكانيكية الحفز الحامضى النوعى يكون بدلاً من أن H_3O^+ أى حمضى برولسند ، يعطى بروتون . نجد فى الحفز الحاضى العام تكوين الكاتيون SH^+ (حيث S ترمز إلى المادة الأولية) تكون أبطأ خطوة بدلاً من تحللها . ويمكن توضيح ميكانيكية الحفز الحامضى العام من تفاعل إضافة الماء أو نزع الماء للألدهيدات . وأيضاً التحلل المائى لبعض الإسترات .

٢ - الحفز القاعدى العام : يلاحظ أن الاختلاف بين الحفز القاعدى والحفز القاعدى النوعى يكون فى الحدود التى تتم فيها الخطوات . فالحفز القاعدى النوعى يتميز بسرعة تكوين المركب الوسط وأيضاً ببطء تحلل هذا المركب الوسط ، بينما نجد الحفز القاعدى العام يتميز ببطىء تكوين المركب الوسط النشط . وكمثال على الحفز القاعدى العام نرى تحلل النترو أميد فى وسط مائى من أحماض كربوكسيلية كما يلى :

$$NH_2NO_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

كذلك نرى تفاعل تكثيف الدول الذى يعتبر أحسن مثال للتفاعل الذى يعتمد على ظروف إجراءه سواء كان الحفز قاعدى نوعى أو حفز قاعدى عام . ففى وجود

الحفز القاعدى نجد جزئيات من الأسيتالدهيد يحدث لهما تكثيف مع تكوين كحول أى :

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H + CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H \qquad CH_3-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H$$

فالخطوة الأولى فى هذا التفاعل هى انتقال بروتون من جزئ أسيتالدهيد إلى جزئ الحافز القاعدى . ثم يبدأ تكوين أيون الكربونيين أى :

$$1)\ H-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-CH_3 + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-\bar{C}H_2 + BH^+$$

(حفز قاعدى) أيون الكربونيين

ثم يتفاعل بعد ذلك أيون الكربونيين مع جزئ الأسيتالدهيد الثانى :

$$2)\ H-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-\bar{C}H_2 + \underset{CH_3}{\overset{H}{C}}=O \xrightarrow{k_3} H-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-CH_2+\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}-O^-$$

ثم يقوم هذا الأيون الناتج بسرعة فائقة بخطف البروتون من BH^+ ويتكون الناتج :

$$3)\ H-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}=O^- + BH^+ \qquad CH_3-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H \quad +B$$

وسرعة تكوين الدول تحدد بأبطء خطوة وهى الثانية أى أن :

$$\frac{d\,[\text{الدول}]}{dt} = k_3\,[CH_3\,.\,CHO]\,[OCH\bar{C}H_2]$$

ويمكن إيجاد تركيز أيون الكربونيين $[OCH\,\bar{C}H_2]$ باستخدام مبدأ حالة الدراسة كما يلى :

$$[OCH\bar{C}H_2] = \frac{k_1\,[CH_3\,.\,CHO]\,[B]}{k_3\,[CH_3\,.\,CHO] + k_2\,[BH^+]}$$

وبالتعويض عن قيمة أيون الكربونيين فى معادلة السرعة غير أن :

$$\frac{d\,[\text{الدول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3\,[CH_3\,.\,CHO]^2\,[B]}{k_3\,[CH_3\,.\,CHO] + k_2\,[BH^+]}$$

وهناك حالتان هما :

(أ) عندما يكون $k_3 [CH_3 . CHO] >> k_2 [BH^+]$ فإن :

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = k_1 [CH_3 . CHO] [B]$$

أى أن جميع العمليات الحفزية تكون طبقًا لميكانيكية الحفز القاعدى العام .

(ب) عندما يكون $k_2 [BH^+] >> k_3 [CH_3 . CHO]$ فإن :

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [CH_3 . CHO]^2 [B]}{k_2 [BH^+]}$$

ولإيجاد تركيز $[BH^+]$ نرى أن تفاعل تأين الحافز القاعدى يكون كما يلى :

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

$$\therefore \underset{\text{ثابت الإتزان}}{K} = \frac{[BH^+] [OH^-]}{[B] [H_2O]}$$

$$\therefore k [B] [H_2O] = [BH^+] [OH^-]$$

وبوضع K_B بدلاً من $K [H_2O]$ نحصل على : $k_B . [B] = [BH^+] [OH^-]$

$$\therefore k_B = \frac{[BH^+] [OH^-]}{[B]}$$

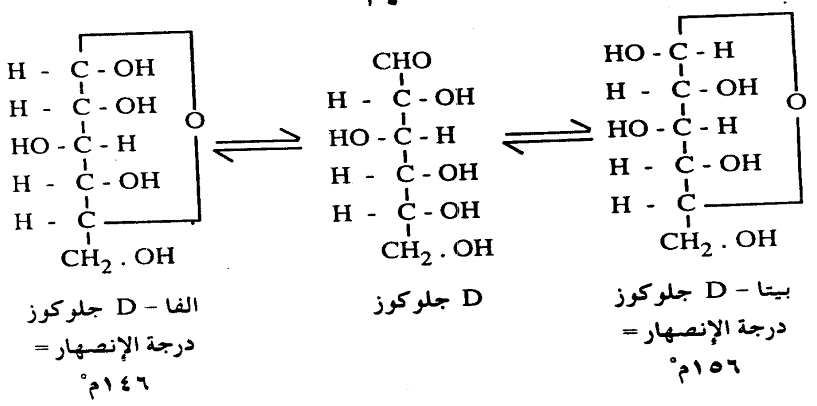
ومن هذه المعادلة الأخيرة نحصل على قيمة $[BH^+]$ ونعوض بها فى معادلة السرعة نجد أن :

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 K_B} [CH_3 . CHO]^2 [OH^-]$$

وعلى ذلك فالتفاعل يسير طبقًا لميكانيكية الحفز القاعدى النوعى .

الحفز الحامضى - القاعدى العام :

المثال الأول : على ذلك هو الدوران النوعى للجلوكوز . وهذه الظاهرة يمكن توضيحها بأن الجلوكوز يوجد له صيغتان لهما التركيب الحلقى الصلب كما يلى :



الفا - D جلوكوز درجة الإنصهار = ١٤٦م°

D جلوكوز

بيتا - D جلوكوز درجة الإنصهار = ١٥٦م°

وهذه الظاهرة وهى التغير فى الدوران النوعى تسمى تحول الدوران . ويتم هذا التفاعل أما فى وجود الماء أو فى وجود بعض المذيبات العضوية . ويمكن زيادة سرعة هذا التفاعل بإضافة كلاً من الأحماض أو القواعد إلى التفاعل وهذا يعتمد على التركيز . ولقد وجد أن ثابت سرعة هذا التفاعل يحدد بالمعادلة التالية :

$$k = k_O + k_{H^+} [H_3 O^+] + k_{OH^-} [OH^-]$$

وتتم العملية فى غياب الماء وذلك بأخذ واحد جزئ من البريدين (قاعدى) مع اثنين جزئ من الميتا - كريزول (حامضى) . وجد أن عملية التغير فى الدوران النوعى فى وجود هذين المذيبين تكون سريعة وأسرع بمقدار عشرين مرة عنها فى وجود الماء . حيث أن الميتا - كريزول له خواص الحمض فقط والبريديين له خواص القاعدة فقط . وعملية التحول فى الدوران النوعى الحفزية للجلوكوز تحتاج إليهما فى نفس الوقت أى أنه لابد من وجود الحمضى (يعطى البروتون) والقاعدة (تكتسب البروتون) . ومن المعروف أن الماء يمكن أن يكتسب أو يفقد البروتون كما يلى :

$$H_2 O + H_2 O \rightleftharpoons H_3 O^+ + OH^-$$

حمض   قاعدة   حمض   قاعدة

ويعتقد أن البروتون الأول يتحد مع ذرة الأكسجين الموجودة فى جزئ الفا - جلوكوز وتفتح الحلقة ويتكون مركب وسط أنيونى . بحيث يتحول بعد ذلك إلى جزئ الميتا - جلوكوز .

والمثال الثانى : هو تفاعل الأسيتون مع اليود . فهذا التفاعل يتم فى وجود عدد كبير من الأحماض والقواعد . وأظهرت النتائج العملية لذلك أن معدل سرعة هذا التفاعل لا يعتمد على تركيز اليود ولا يتغير عند استبدال اليود بالبروم . وهذه النتائج تتيح لنا أن نعتبر حدوث تغير فى المجموعة البسيطة من مجموعة الكيتو إلى مجموعة الهيدروكسيل (تفاعل تكوين الإينول) أى :

$$CH_3-CO-CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=CH_2$$

شكل الإينول للإسيتون

وتحول الأسيتون من الشكل العادى إلى شكل الإينول هو الذى يتيح له الفرصة للتفاعل مع اليود . حيث أن اليود يتفاعل غالباً مع شكل الإينول كما يلى :

$$CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=CH_2 + I_2 \longrightarrow CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{\underset{I}{\underset{|}{C}}}}-CH_2I$$

$$\longrightarrow HI + CH_3-CO-CH_2I$$

وهذا التفاعل للأسيتون يعتبر الخطوة البطيئة المحددة للعملية ككل .

فنجد أولاً بأخذ الأسيتون البروتون من الحامض الذى يلعب دور الحافز كما يلى :

$$CH_3-CO-CH_3 + HA \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3-\overset{O^+H}{\overset{|}{C}}-CH_3 + A^-$$

الحافز الحمضى

وعند ظهور الأيون يعطى البروتون الموجود عليه إلى القاعدة الحفزية B الموجودة فى المحلول ثم يحدث التحول بعد ذلك إلى شكل الإينول للأسيتون أى :

$$CH_3-\overset{O^+H}{\overset{||}{C}}-CH_3 + B \xrightarrow{k_3} CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=CH_2 + BH^+$$

شكل الإينول

ثم بعد ذلك يظهر كلاً من الحمض والقاعدة الحفازين كما يلى :

$$BH^+ + A^- \underset{k_5}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} HA + B$$

وعلى ذلك فسرعة الإينول تكون كالآتى :

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = k_3 [CH_3 - CO^+ - HCH_3] [B]$$

وبالنظر إلى هذه المعادلة لابد من الحصول على تركيز المركب الوسط كما يلى :

$$\frac{d[CH_3 CO^+H CH_3]}{dt} = k_1 [HA] [CH_3 - CO - CH_3] - k_2 [CH_3 - CO^+ - HCH_3] [A^-] - k_3 [CH_3 - CO^+ - H . CH_3] [B]$$

وبتطبيق مبدأ حالة الدراسة فسوف نحصل علي :

$$[CH_3 - CO^+ - HCH_3] = \frac{k_1 [HA] [CH_3 .CO. CH_3]}{k_2 [A^-] + k_3 [B]}$$

وبالتعويض عن هذه القيمة فى معادلة سرعة الإينول نحصل على :

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [CH_3 .CO. CH_3] [HA] [B]}{k_2 [A^-] + k_3 [B]}$$

وبالنظر إلى هذه المعادلة نجد أنه لابد من الحصول على تركيز $[A^-]$. وذلك بأننا نعلم أن تفاعل تكوين الإينول هو أبطأ خطوة وعلى ذلك فإن سرعة الهلجنة (التفاعل مع اليود) سوف تتساوى مع سرعة تكوين الإينول . وباستخدام ثابت الإتزان K فى التفاعل التالى :

$$BH^+ + A^- \underset{k_5}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} HA + B$$

فإن :

$$K = \frac{[HA] [B]}{[BH^+] [A^-]}$$

$$\therefore [A^-] = \frac{[HA] [B]}{K [BH^+]}$$

وبالتعويض بهذه القيمة فى معادلة سرعة الإينول فإن :

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 K [CH_3 .CO. CH_3] [HA] [BH^+]}{k_2 [HA] + k_3 k[BH^+]}$$

وإذا كان $k_2 [HA] >> k_3 k [BH^+]$ فإن المعادلة السابقة تصبح :

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 K}{k_2} [CH_3 - CO . CH_3] [BH^+]$$

وهذا يعنى أن التفاعل يسير حسب ميكانيكية الحفز القاعدى العام .

وإذا كان $k_3 K [BH^+] >> k_2 [HA]$ فإن المعادلة تصبح :

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = k_1 [CH_3 - CO . CH_3] [HA]$$

وهذا يعنى أيضًا أن التفاعل يسير طبقًا لميكانيكية الحفز الحامضى العام .

التفاعلات الحفزية الغير المتجانسة
Heterogenous Catalytic Reactions

وضع منديليف عام ١٨٨٦ نظرية المركب الوسط لتفسر تأثير العوامل الحفازة فى التفاعلات الغير متجانسة ، حيث بين أن خواص الجزيئات على السطح الفاصل من حيث الطاقة تختلف عن بعضها . فالعمليات التى ترتد منها الجزيئات على السطح تصاحب بإنطلاق حرارة تستخدم هذه الحرارة فى تنشيط الجزيئات الأخرى ثم تطورت بعد ذلك فكرة المركب الوسط بواسطة العالم ساباتير وكذلك بالأخص زيلنسكى . وطبقًا لهذه المنظرية ، فالعامل الحافز يكون مركب وسط مع أحد المواد المتفاعلة وهذا المركب الوسط يكون نشيطًا والمركبات الوسطية عبارة عن مركبات امتصاص متل :

Pd - H & Ni - H & Pt - H & Pt<$\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}$ (Pt bonded to O–O)

ألفة عامل الحفز الغير متجانس :

لو نظرنا إلى أساسيات الحفز الغير متجانس نجد أن عامل الحفز له ألفة طبيعية أو كيميائية مع واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة فمثلاً نجد أن كلاً من Cu, Ni, Pd, Pt تعتبر عوامل حفازة فى عمليات الهدرجة (إدخال الهيدروجين) وكذلك إزالة الهيدروجين . بينما نجد أكسيد الألومنيوم Al_2O_3 يستخدم فى عمليات إدخال الماء وإزالة الماء بإضافة كبريتات الألومونيوم $Al_2(SO_4)_3$. بينما نجد أن حمض الكبريتيك يعتبر عامل حافز فى عمليات إزالة الماء من الكحول ونفس هذه الظاهرة نجدها فى عوامل الحفز المؤكسدة مثل البلاتين Pt والبلاديوم Pd نظراً لأنها تكون سطح ممتص بالمركبات مع الأكسجين ولذا تستخدم فى تفاعلات الأكسدة الحفزية .

إسترجاع عامل الحفز :

ومثال على ذلك إنتاج غاز الماء بواسطة أكسيد الحديد المغناطيسى كما يلى :

$$CO + H_2O \xrightarrow{Fe_3O_4} CO_2 + H_2$$

وفى هذا التفاعل يحدث أن يختزل أكسيد الحديد المغناطيسى بواسطة أول أكسيد الكربون كما يلى :

$$4\,CO + Fe_3O_4 \longrightarrow 3\,Fe + 4\,CO_2$$

ثم بعد ذلك يتفاعل الحديد مع الماء لينتج الهيدروجين ويسترجع عامل الحفز :

$$4\,H_2O + 3\,Fe \longrightarrow Fe_3O_4 + 4\,H_2$$

الطبيعة الخاصة لعامل الحفز فى تأثيره :

العوامل الحفازة المختلفة يمكن أن توجه التفاعل الواحد إلى طرق مختلفة للحصول على نواتج مختلفة حسب نوعية وطبيعة عامل الحفز ومثال ذلك أنه يمكن الحصول على خمس مواد مختلفة من الكحول الإيثيلى يعتمد كل ناتج على إختيار عامل الحفز وطبيعته كما يلى :

$$C_2H_5 . OH \xrightarrow{\text{مثال } Cu} CH_3 . CHO + H_2$$
أسيتالدهيد

$$\xrightarrow{ZnO, Cr_2O_3} CH_2 = CH . CH = CH_2 + H_2 + 2 H_2O$$
بيوتاداين

$$\xrightarrow{\text{منشط } Cu} CH_3 . COOC_2H_5 + 2 H_2$$
إستر

$$\xrightarrow{Al_2O_3} (C_2H_5) O + H_2O$$
ثنائي إيثيل إثير

$$\xrightarrow{Na} C_4H_9 . OH + H_2O$$
الكحول البيوتيلى

والتأثير الخاص لعامل الحفز يعطى إمكانية حصر التفاعل فى اتجاه محدد وهذه من أهم الخواص التى تميز الحفز الغير متجانس فى تطبيقاته العملية فى الصناعة . وطبقًا لنظرية المركب الوسط . فالتأثير الاختيارى الحفزى يكون مرتبط بتكوين المركبات الوسطية من مختلف التفاعلات الكيميائية والعوامل الحفازة .

ظاهرة تسمم العامل الحافز :

هناك بعض المواد التى تقلل أو توقف تمامًا فاعلية عامل الحفز وهذه المواد تسمى المسممات ، ومن هذه المواد مركبات الكبريت مثل كبريتيد الهيدروجين H_2S والثيوفين CS_2 والمركبتان (SH -) . وحمض الهيدروسيانيك HCN ، وأول أكسيد الكربون CO ، والهالوجينات الحرة مثل I_2 ، Cl_2 ، Br_2 ، والزئبق Hg وأملاحه مثل كلوريد الزئبق $HgCl_2$ ، وسيانيد الزئبق $Hg(CN)_2$ ، ومركبات الفوسفور والقصدير والرصاص . ويتسمم العامل الحافز نتيجة لإمتصاصه المادة السامة على سطحه (أو المسممة) . وإما أن يكون هذا الإمتصاص للمادة المسممة تفاعل عكسى أو غير عكسى . ولفهم ذلك نرى المثال التالى :

البلاتين يتسمم بوجود أول أكسيد الكربون CO وثانى كبريتيد الكربون CS_2 وعند وضعه بعد ذلك فى مخلوط نقى من الغازات المتفاعلة . نجد أن نشاطه يعود مرة أخرى بسهولة . ولكن عندما يتسمم البلاتين بواسطة كبريتيد الهيدروجين H_2S أو الفوسفين PH_3 فهذا التفاعل غير عكسى وبالتالى لا يعود البلاتين لنشاطه الحفزى مرة أخرى .

وأحيانًا يمكن استخدام العامل الحافز المسمم فى توجيه التفاعل فى اتجاه محدد ، وتسمى هذه الحالة بالتسمم المفضل . ومثال ذلك هدرجة كلوريد البنزويل فى محلول البنزين فوق البلاتين كعامل حفز حيث يتم الحصول على الطولوين بعد عدة خطوات كما يلى :

$$C_6H_5COCl \xrightarrow[Pt]{H_2} C_6H_5.CHO \xrightarrow[Pt]{H_2} C_6H_5.CH_2.OH \xrightarrow[Pt]{H_2} C_6H_5.CH_3$$

كلوريد البنزويل — البنزالدهيد

وجد فى هذا التفاعل أنه عند تسمم البلاتين Pt بكمية صغيرة من مركبات الكبريت ، وذلك بخلطه مع المواد المتفاعلة أو باستخدام مذيب البنزين الغير نقى . وبهذه الطريقة يمكن إيقاف التفاعل عند الخطوة التى ينتج فيها البنزالدهيد بكمية كبيرة .

كذلك وجد أنه عند تحضير الأمونيا فى وجود الحديد كعامل حفز ، فإن التفاعل يتسمم بسرعة فائقة عند وجود كميات ضئيلة من كبريتيد الهيدروجين H_2S أو بخار الماء . وهذا التسمم غير عكسى . وفى هذا التفاعل نجد أن الحديد تسمم بفعل كبريتيد الهيدروجين وتكون كبريتيد الحديد . ويمكن استرجاع الحديد مرة أخرى وذلك بحرق كبريتيد الحديد ثم إمرار الهيدروجين عليه وهو ساخن وذلك لاختزاله إلى الحديد . وكما سبق وذكرنا فإن هذا التفاعل يمكن أن يحدث له تسمم بوجود بخار الماء وفى هذه الحالة يكون التفاعل عكسى بمعنى أنه يمكن تخفيف الغازات التى تلامس العامل الحافز وبذلك يمكن تلاقى حدوث التسمم . كما يتبين أيضًا أن هناك مواد أخرى يمكنها أن تحدث التسمم فى تحضير الأمونيا وهى أكاسيد النتروجين وثانى أوكسيد الكبريت .

كما أمكن دراسة تأثير المواد المسممة فى تفاعل الهدرجة للمركبات العضوية الغير مشبعة وكذلك فى تفاعل تحلل فوق أكسيد الهيدروجين وأيضاً فى تفاعل أكسدة ثانى أوكسيد الكبريت وفى التفاعلات الثلاثة السابقة يمكن استخدام البلاتين كمادة حفازة . وفى هذه الدراسة أخذت كميات مختلفة من المادة المسممة وهى الزرنيخ لبيان العلاقة بين فاعلية العامل الحافز وكمية المادة المسممة وتبين أن تأثير المادة المسممة المضافة أولاً أى أول كمية تضاف إلى العامل الحافز يكون كبيراً جداً . بينما يقل تأثيرها بعد ذلك . ويمكن تقسيم المواد التى تسمم البلاتين إلى ثلاثة أنواع وهى :

(أ) مركبات بعض الفلزات أو أيوناتها .

(ب) الجزيئات التى تحتوى على رابطة ثنائية أو ثلاثية .

(جـ) الجزيئات التى تحتوى على النتروجين أو الفوسفور أو الزرنيخ As أو الإنتيمون Sb ، الأكسجين ، الكبريت ، السيلنيوم Se والتليريوم Te .

وتبين أن المواد التى تحتوى على خمس الكترونات فى الغلاف d ، أيوناتها تكون لها خاصية التسمم ، بينما المواد التى ليس بها الغلاف d فى التركيب الإلكترونى أو التى تحتوى على أربع إلكترونات فقط فى الغلاف d مثل الكروم Cr^{++} فهى كلها غير سمية . كما تبين أيضاً أن هناك علاقة بين تركيب المركب الذى يحتوى على العنصر السام وعامل الحفز وتمت دراسة ذلك باستخدام سلسلة من مركبات الكبريت مثل ثانى كبريتيد الكربون CS_2 وكبريتيد الهيدروجين H_2S وكبريتيد الأكليل والثايول وكذلك ثانى اثيل ثنائى الكبريتيد ، وتبين أن :

- عند أخذ البلاتين كعامل حافز لوحظ أن التأثير السمى يزداد بزيادة الوزن الجزيئى للمركب الذى يحتوى على العنصر السام ، وأن التأثير السمى يقل بزيادة طول السلسلة فى مجموعة الكبريتيدات ، وأن وجود ذرة الكبريت الثانية فى المركب يسبب تقليل سمية المركب .

- ولقد وجد أنه إجراء بعض التفاعلات التى تحتوى على الهيدروكربونات أو بعض المواد العضوية . وتظل بعض بقايا هذه المواد على سطح العامل الحافز ، ويحدث ذلك كثيراً عند استعمال السليكا - الألومنيا والسليكا - مغنسيوم كعوامل حفازة فى تفاعل تكسير البترول .

كما تبين أيضاً أن البقايا الكربونية من هذه التفاعلات العضوية تظل على سطح العامل الحافز كما فى سطح أوكسيد الكروم Cr_2O_3 الذى يستخدم كحافز فى تفاعلات إزالة الهيدروجين من الهيدروكربونات .

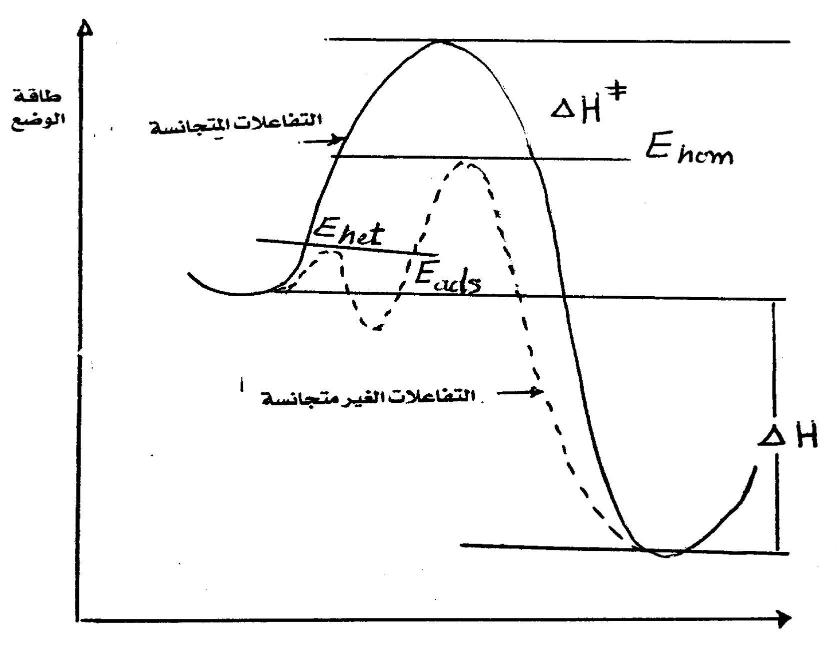
وهناك مواد أخرى غير البقايا الكربونية . فمثلاً ذرات الغبار تعمل على تغطية سطح أوكسيد الحديد وذلك عند استعماله كعامل حافز . ويمكن إزالة ما يتبقى على السطح فى أى الأحوال وذلك بمعالجته بمواد كيميائية مناسبة تتفاعل مع البقايا الكربونية .

عمليات التنشيط فى التفاعلات الغير متجانسة :

علمنا مما سبق أن مختلف عوامل الحفز لها خواص مميزة تختلف عن بعضها وأن طاقة التنشيط لبعض التفاعلات تختلف بإختلاف عامل الحفز ، وبصفة عامة نجد أن طاقة التنشيط تقل بشدة فى التفاعلات الغير متجانسة بالمقارنة مع التفاعلات المتجانسة كما يتضح من الجدول الآتى :

الفرق	طاقة التنشيط الغير متجانسة	طاقة التنشيط المتجانسة	عامل الحفز	التفاعل
١٢٥	٥٩	١٨٤	Pt	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$
٧٩	١٠٥	١٨٤	Au	~ ~ ~
١٢٤	١٢١	٢٤٥	Au	$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$
١١١	١٣٤	~ ~	Pt	~ ~ ~
١٦٣	١٦٣	٣٢٦	W	$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$
١٠٥	١٢١	~	Mo	~ ~ ~
١٠١	١٢٥	~	Fe	
١٢٩	١٩٧	~	OS	
١٠٥	٢٣٠	٣٣٥	Pt	$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$
١٨٨	٦٣	٢٥١	Pt	$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$
١٥٩	٩٢	~ ~	Pt	~ ~ ~

ويتضح ذلك أيضاً عند رسم العلاقة بين الطاقة والتفاعلات الحفزية المتجانسة والغير متجانسة كما فى الشكل التالى :



ونرى أن منحنى الطاقة الكامنة فى التفاعلات المتجانسة يزداد بقيمة طاقة التنشيط E_{hom} ثم ينخفض مرة واحدة حتى يصل إلى مستوى طاقة المواد الناتجة . وفى التفاعلات الحفزية الغير متجانسة يحدث إمتزاز للمواد المتفاعلة الذى يمثل بطاقة التنشيط E_{ads} . ولكن يكون مستوى الطاقة أقل بصفة عامة عن التفاعلات الحفزية المتجانسة بقيمة حرارة الإمتزاز للمتراكب النشط .

نظريات الحفز

من الصعب أن نجد نظرية واحدة تفسر ميكانيكية الحفز تفسيراً عاماً وشاملاً وذلك لإختلاف عمليات الحفز فى طبيعتها اختلافاً كبيراً . ومن هذه النظريات :

١ - نظرية المراكز النشطة .
٢ - نظرية تكوين مركب وسط .
٣ - النظرية الحديثة للحفز بالتلامس .
٤ - نظرية التعددية فى الحفز غير المتجانس .
٥ - النظرية الإلكترونية فى الحفز غير المتجانس .

أولاً - نظرية المراكز النشطة :

ويتركز شرح هذه النظرية فى نقطتين :

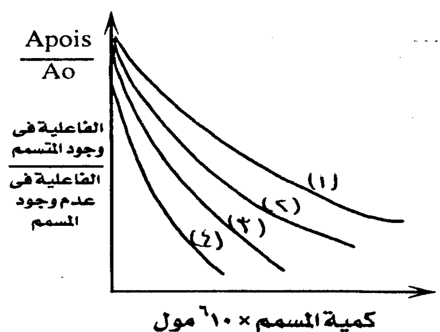
(أ) تسمم عامل الحفز . (ب) نظرية تيلور .

(أ) تسمم عامل الحفز :

عند إضافة كميات ضئيلة جداً من المسمم إلى عامل الحفز فإما تؤدى إلى تسمم دائم أو مؤقت .

والشكل التالى يبين أن الإنخفاض فى النشاط الحفزى للبلاتين وهو عامل الحفز فى تفاعل الهدرجة يعتمد على كمية المسمم المضافة .

وهذه التجربة تتم عند ثبوت درجة الحرارة حيث نحصل على المنحنيات الاتية :



١ - منحنى هدرجة السيكلوهكسان بواسطة البلاتين باستخدام البريدين كمسمم .

٢ - منحنى هدرجة حمض الكرتونك بواسطة البلاتين باستخدام أيون السيانو كمسمم .

٣ - منحنى هدرجة حمض الكرتونك بواسطة البلاتين باستخدام هيدروجين الأرزينيد كمسمم .

٤ - منحنى هدرجة حمض الكرتونك بواسطة البلاتين باستخدام الثيوفين كمسمم .

ويتضح من الشكل السابق أن إضافة الكميات الأولى من المسمم تؤدى إلى خفض النشاط الحفزى (الفاعلية الحفزية) بنسبة ٧٠ إلى ٨٪ . وكقاعدة فإن النشاط التسممى للعامل المسمم الذى يؤدى إلى حفظ الفاعلية الحفزية . يقل بشدة بعد الإضافة الأولى لأقل كمية منه ويخضع المنحنى السابق إلى المعادلة التالية :

$$\frac{Apois}{Ao} = 1 - \alpha C$$

حيث أن

Apois = النشاط الحفزى (الفاعلية) بعد إضافة المسمم .

Ao = النشاط الحفزى (الفاعلية) قبل إضافة المسمم .

α = معامل التسمم .

C = تركيز المسمم (كميته) .

المقارنة بين تأثير المسمم على إمتزاز المواد المتفاعلة والحفز :

لشرح ذلك نأخذ تفاعل هدرجة الإيثيلين بواسطة النحاس كعامل حافز وكذا أول أكسيد الكربون والسيانيد من المواد المسممة والتى تسبب خفض للنشاط الحفزى .

ولقد تمت دراسة التأثير السمى لأول أكسيد الكربون CO كمسمم فى تفاعل هدرجة الإيثيلين على النحاس . فوجد أن النشاط الحفزى للنحاس يقل اعتماداً على تركيز أول أكسيد النحاس كما يلى :

حجم CO / ١٠٠ جم من النحاس بالسم^3	$\frac{Apois}{Ao} \times 100$ %
,٠٥	١١
,٠٨	٩,٣
,٣٣	٨,٣
,٦٩	٧,٧
١,٩٦	٥
٩,١٤	١,٣

من ذلك نرى أن ٠٥, سم^3 CO قد سممت ٩٠٪ من سطح النحاس الحفزى فى الوقت الذى يحدث للسطح إمتزاز إلى حد التشبع بحوالى ١٠ سم^3 من CO ويعتبر ذلك جزء صغير جداً من السطح النشط حفزيًا ويمكن حساب نشاطه الحفزى كما يلى :

$$٩٠ \text{ ٪ من السطح النشط حفزيًا} = \frac{٠٥, \text{سم}^3 \times ١٠٠}{١٠٠ \text{ سم}^3}$$

= ٥, ٪ من مراكز الإمتزاز النشطة .

وهذه النتيجة توضح مدى صغر الجزء من السطح النشط الذى حدث له تسمم أما باقى سطح العامل الحافز فلقد حدث له إمتزاز بواسطة المواد المتفاعلة .

وهناك أمثلة أخرى مشابهة لهذه الحالة . ومنها تسمم النيكل كعامل حفز فى تفاعل هدرجة الإثيلين وذلك بستخدام المسمم كبريتيد الهيدروجين فلقد تبين أن المراكز النشطة حفزيًا تحدث لجزء منها بسيط جداً حوالى ١, ٪ إمتزاز بالمسمم (كبريتيد الهيدروجين) .

وأيضاً فى حالة استخدام الحديد كعامل حافز فى تحضير الأمونيا . فبعض المراكز النشطة حفزيًا يحدث لها تسمم بنسبة ١, ٪ .

مما سبق يمكن القول بأن دراسة تأثير التسمم يؤدى إلى استنتاج أن سطح عامل الحفز غير متجانس . بل يتكون بين مراكز إمتزاز معقدة أو متراكبة لها نشاطية مختلفة ، وأن بعضها فقط هو الذى يكون مراكز نشطة حفزيًا متتابعة .

وتعزى درجة الإنخفاض فى فاعلية عامل الحفز إلى إدمصاص الجزيئات للمسمم على سطحها وهذه تعتمد على التركيب الكيميائى للمسمم . فعند دراسة إختزال بار - نتروفينيول وكحول الأميل بواسطة النيكل كعامل حافز ويكون على هيئة شبكة من النيكل ولذا يسمى هيكل النيكل ويحضر هيكل النيكل بواسطة غسل الأملاح المعدنية من سبيكة النيكل مع معدن يذوب فى القواعد مثل الألومنيوم . ثم الغليان فى محلول هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم . عند ذلك نحصل على عامل الحفز نشطًا .

(ب) نظرية تيلورز للمراكز النشطة :

من المعروف أن الذرات على سطح أى معدن أو أى جسم حقيقى لا تكون متكافئة أو متساوية من ناحية الطاقة وكذلك تختلف درجات تشبعها ، وبعض هذه المعادن

الطبيعية أو العناصر الطبيعية نجد فى التركيب البللورى لها أن تكافؤاتها تامة التشبع ولكن البعض منها يكون متصل بالشبكة البللورية بتكافؤ واحد فقط ، وبقية التكافؤات غير مشبعة . وبصورة أدق فإن الذرات الأخيرة لا تكون مثل العناصر فى الشبكة البللورية ، ولكن مثل الذرات التى لها نفس طبيعة الإمتزاز الكيميائى على سطح البللورة وبين هذين النوعين من الذرات ، يوجد ذرات تكون مشبعة وتحدد بواسطة المكان الذى تحتله فى الشبكة البللورية على السطح المستوى . وفى الأحرف أى عند الأطراف تنتج بواسطة أركان البللورة . والتشوهات المختلفة على سطحها .

ولقد أوضح تيلورز أن إختلاف درجات التشبع يقابلها اختلاف مستويات الفاعلية فى البللورة . فالفاعلية الحفزية الكبيرة توجد بالذرات التى تملك أقل تكافؤات مشبعة ، إما الفاعلية الحفزية الصغيرة تختص بها الذرات التى تملك أكبر تكافؤات مشبعة .

وتيلورز هو أول من أوضح أن العمليات الحفزية لا ترتبط فقط بالكتلة الكاملة لسطح مادة الحفز ، وإنما تعزى فقط إلى الجزيئات المتبقية والتى لها وضع خاص من ناحية الطاقة ، أى تكون طاقتها أعلى بما أنه كانت طاقة الجزئ عالية كلما كانت الفاعلية الحفزية أعلى .

كما بين تيلورز أن قيم حرارة الإمتزاز على الأحرف والزوال فى البللورات وأيضًا على حدود الحبيبات البللورية تكون أكبر بكثير من باقى السطح .

ثانيًا - نظرية تكوين مركب وسط :

الأساس العلمى :

(أ) بعض التفاعلات الكيميائية تحتاج إلى طاقة عالية لكى تتم .

(ب) لتقليل الطاقة اللازمة تضاف إلى المتفاعلات عامل الحفز .

(جـ) يتحد عامل الحفز مع أحد المتفاعلات ويتكون مركب وسطى غير ثابت .

(د) هذا المركب الوسطى يدخل فى تفاعل آخر وينتج المركب المطلوب .

(هـ) يتحرر الحافز مرة أخرى - ويستمر فى تفاعله عدة مرات كما سبق .

ويمكن تفسير ذلك كما يأتى :

نفرض أن المادة (A) تتفاعل مع المادة (B) لتكوين المركب (AB) وهذا التفاعل يحتاج إلى طاقة عالية . لذلك يضاف ألى المتفاعلات الحافز (S) فيحدث التفاعل على مرحلتين :

(أ) يتحد الحافز (S) مع المادة (A) مثلاً مكونًا مركب وسطى (AS) وهذا التفاعل لا يحتاج إلى طاقة كبيرة أى :

$$A + (S) \longrightarrow AS$$ مركب وسط

(ب) ثم يتفاعل (AS) مع المادة (B) ويتكون المركب النهائى (AB) ويتحرر عامل الحفز ثم الحاجة إلى طاقة كبيرة .

$$AS + B \longrightarrow AB + (S)$$ عامل الحفز

والأمثلة على ذلك كما يلى :

أولاً - عملية تحضير حمض الكبريتيك فى الصناعة :

يتم تحضير حمض الكبريتيك صناعيًا بطريقة « الغرف الرصاصية » وذلك عن طريق إتحاد ثانى أكسيد الكبريت مع الأكسجين لتكوين ثالث أكسيد الكبريت فى وجود أكسيد النيتريك كعامل حافز . ويحدث ذلك كما يلى :

(أ) يتحد أكسيد النيتريك مع الأكسجين مكونًا ثانى أكسيد الميتروجين (مركب وسط) .

(ب) ثم يتفاعل ثانى أوكسيد النتروجين مع ثانى أوكسيد الكبريت مكونًا ثالث أوكسيد الكبريت ويتحرر عامل الحفز وهو أوكسيد النيتريك كما يلى :

$$O_2 + (2\,NO) \longrightarrow 2\,NO_2$$ مركب وسط

$$2\,NO_2 + 2\,SO_2 \longrightarrow 2\,SO_3 + (2\,NO)$$ عامل الحفز

ثانياً : تحضير البنزوفينون $C_6H_6 . CO . C_6H_5$ من كلوريد البنزويل بإدخال مجموعة آسيل (- R - CO) فى حلقة البنزين (تفاعل فريدل - كرافت) يستخدم كلوريد الألومنيوم اللامائى كحافز ويتم هذا التفاعل كما يلى :

يتفاعل كلوريد البنزويل مع كلوريد الألومنيوم الامائى مكونًا مركب وسط وسرعان ما يتفاعل المركب الوسط مع البنزين مكونًا البنزوفينون وحمض الهيدروكلوريك ويتحرر عامل الحفز كما يلى :

$$C_6H_5 . CO . Cl + (AlCl_3) \longrightarrow C_6H_5 . COCl . AlCl_3$$

عامل الحفز   مركب وسط

$$C_6H_5 . COCl . AlCl_3 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 . CO . C_6H_5 + HCl + (AlCl_3)$$

وتجدر الإشارة هنا إلى أن هذه النظرية نجحت نجاحًا نسبيًا فى تفسير الحفز المتجانس ، ولكن يصعب تطبيقها فى الحفز الغير متجانس .

كما أنه فى التفاعل السابق نجد أن مجموعة الآسيل تنشأ من حمض عضوى R. COOH بعد نزع مجموعة الهيدروكسيل وبذلك تبقى مجموعة الأستيل (- R - CO) أى مجموعة كربونيل مرتبطة بمجموعة الكيل أو آريل .

ثالثا - النظرية الحديثة للحفز بالتلامس :

وتطبق هذه النظرية غالبًا فى حالة الحفز غير المتجانس ، حينما يكون الحافز مادة صلبة والمتفاعلات غازات .

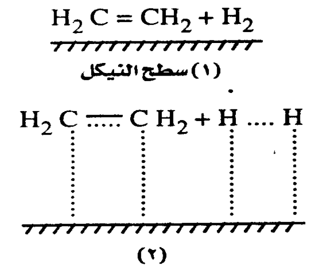
الأساس العلمى :

١ - يمتز الحافز جزيئات المتفاعلات على سطحه ويتم ذلك عن طريق تكوين روابط كيميائية ضعيفة مع التكافؤات الحرة الموجودة على سطح الحافز .

٢ - نتيجة لزيادة تركيز المواد المتفاعلة بجوار بعضها تتلامس المتفاعلات ويتم الإتحاد بينها على سطح عامل الحفز ، وبذلك تزداد سرعة التفاعل (تبعًا لقانون فعل الكتلة) .

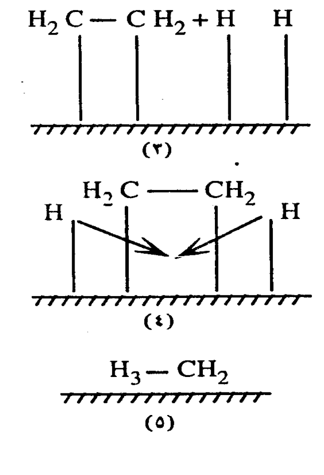
ومثال ذلك : الهدرجة الحفزية للإيثيلين :

ويتم هذا التفاعل من الإيثيلين مع الهيدروجين لتكوين الإيثان على سطح البلاتين أو النيكل كعوامل حفازة كما يلى :

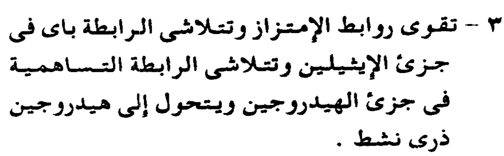


١ - تنتشر جزئيات الإيبلين وجزيئات الهيدروجين على سطح النيكل أو البلاتين .

٢ - يبدأ تكوين روابط إمتزاز بين التكافؤات الحرة لذرات النيكل السطحية وذرتى الكربون فى جزئ الإيثيلين - وفى نفس الوقت تبدأ الرابطة باى فى جزئ الإيثيلين تنكسر .



وكذلك تتكون روابط إمتزاز بين التكافؤات الحرة لذرات النيكل السطحية وذرتى الهيدروجين وفى نفس الوقت تنكسر الرابطة التساهمية فى جزئ الهيدروجين .



٣ - تقوى روابط الإمتزاز وتتلاشى الرابطة باى فى جزئ الإيثيلين وتتلاشى الرابطة التساهمية فى جزئ الهيدروجين ويتحول إلى هيدروجين ذرى نشط .

٤ - يهاجم الهيدروجين الذرى النشط الإيثيلين ويتكون الإيثان .

٥ - تتلاشى روابط الإمتزاز الضعيفة ويتحرر الإيثان .

تفسير بعض الظواهر بنظرية الحفز بالتلامس :

١ - تزداد كفاءة العامل الحافز بتجزيئته تجزيئًا دقيقًا وكذلك الحوافز الغروية نتيجة لزيادة مساحة السطح المار .

٢ - فى حالة تسمم العامل الحافز ترتبط الإلكترونات الحرة لجزيئات السموم مع الإلكترونات الحرة لجزيئات السطح الحافز فتقلل أو توقف من نشاطه .

تحضير العامل الحافز

تترتب فوائد تطبيقية كثيرة على الدراسات التى تتناول طرق تحضير العامل الحافز (أو الحفاز Catalyst) ، إضافة إلى أن مثل هذه الدراسات تساعد على فهم أعمق لفعل العامل الحافز . وتختلف طبيعة العامل الحافز المستعمل فى الصناعة عن العامل الحافز المستخدم للأغراض المختبرية ، فالعامل الحافز المستخدم فى المختبرات يمتز عادة بمساحة سطحية صغيرة وبفعالية حافزة قليلة قياساً بنظيره المستعمل فى الصناعة . ويتأثر العامل الحافز المختبرى بسرعة بالشوائب التى تعمل على تقليل وتقليص فعله الحفزى فى حين يكون تأثير الشوائب على العامل الحافز الصناعى أقل حدة . كما تختلف طريقة تحضير العامل الحافز بحسب مجالات استخدامه . إذ أن هناك طرق خاصة لتحضير العامل الحافز الصناعى تختلف فى أكثر الأحوال عن طرق تحضير العامل الحافز المختبرى .

هناك نوعان من العوامل الحفازة :

النوع الأول : الذى يدعى بالعامل الحافز الفلزى (Metal Catalyst) ، الذى يكون بأشكال مختلفة كأنه سيكون شريطاً أو سلكاً من فلز ، أو على هيئة غشاء فلزى رقيق يجرى ترسيبه على سطح زجاج أو معدن . وقد يكون العامل الحافز الفلزى بحالة عالقة أو غروية . وقد يستعمل فلزان أو أكثر بهيئة سبيكة كعامل حافز من النوع الأول .

والنوع الثانى : ويدعى بالعامل الحافز المركب (Compound Catalyst) الذى يشتمل إما على مركب واحد زو مركبين أو على عدد من المركبات إلا أن الشائع أن يشتمل العامل الحافز المركب على مركبين . وقد يكون مقدار أحد المركبين فى العامل الحافز المركب ضئيلاً جداً ومع ذلك فإن هذه النسبة الضئيلة من أحد المركبين تفيد فى زيادة وتحسين الفعل الحافز للعامل الحافز المركب ، ويدعى المركب هذا عندئذ بالمرقى (Promoter) . وقد تكون نسبة أحد المركبين فى العامل الحافز المركب كبيرة ويقتصر دوره على تخفيف حدة بعض الخواص غير المرغوبة للعامل الحافز وكذلك العمل على تحسين الخواص الفيزيائية للعامل الحافز . يدعى المركب هذا فى العامل الحافز المركب بالسَنَد (Support) أو الحامل (Carrier) .

كما تعتمد فعالية العامل الحافز على جملة عوامل أهمها :

١ – التركيب الكيميائى للعامل الحافز .

٢ – مساحته السطحية .

٣ – نوعية وكمية الشقوق والمسامات الموجودة فيه .

٤ – تركيزه وطريقة توزيعه عند الاستعمال .

ويشتمل تحضير العامل الحافز على عدة عمليات منها :

(أ) اختيار المادة الأولية المستعملة فى تحضير العامل الحافز .

(ب) تنقية المادة الأولية وإزالة الشوائب منها .

(جـ) تحويل المادة الأولية النقية الخالية من الشوائب من خلال تفاعلات كيميائية إلى المركب المطلوب .

(د) تهيئة المركب بشكل قطع أو حبيبات أو مسحوق أو ترسيبه على سند (Support) .

(هـ) معاملة المركب المحضر وفق الفقرة (د) مع غاز أو بخار لمادة معينة فى ظروف مناسبة بحيث يتسنى الحصول على العامل الحافز المطلوب . وتدعى هذه المعاملة بالتنشيط (Activation) .

ويمكن تغيير بعض خواص العامل الحافز المحضر من خلال عمليات التسخين والأكسدة التى يعقبها الاختزال . ويعتمد توجه (Orientation) المستويات البللورية فى العامل الحافز الفلزى الذى يكون بهيئة غشاء رقيق على ظروف تحضيره ، وعندما يحضر رق (غشاء) النيكل فى جو من النتروجين فإن سطح الرق الفلزى يشتمل على مستويات بللورية معينة دون غيرها ، وتكون فعالية هذا العامل الحافز أكبر بخمس مرات من فعالية رق (Film) النيكل المحضر بطريقة اعتيادية . وقد وجد أن قابلية رق النحاس على الإمتزاز تعتمد على طريقة تحضيره وعلى مدى تعريضه للحرارة . وإن بالمستطاع تحضير عامل حافز من النحاس بفعالية عالية وذلك بطريقة الأكسدة والاختزال المتعاقبتين للفلز ، كما أن العامل الحافز المحضر حديثًا أكثر فعالية من العامل الحافز الذى مرت على تحضيره مدة من الزمن .

وقد يستعمل راسب كمادة أولية عند تحضير عامل حافز وذلك تفاديًا للتعرض إلى درجة حرارة عالية بالطريقة الاعتيادية . ويعتمد حجم دقائق الراسب عندئذ على

تركيز المحلول الذى يحدث فيه الترسيب ، وعلى سرعة خلط المحاليل فى عملية الترسيب بالإضافة إلى تأثير درجة الحرارة على سرعة الترسيب . يجرى تحضير عامل حافز من فلز النحاس باختزال الراسب الذى يتكون عند إضافة محلول الأمونيا إلى محلول نترات النحاس . أن ظروف التحضير المشتملة على تجفيف الراسب المتكون ومن ثم سحقه إلى دقائق صغيرة تؤثر تأثيراً كبيراً على التركيب الكيميائى للمادة الناتجة ، فقد وجد أن كبريتيدات النيكل والكوبلات المحضرة كعوامل حفازة تحتوى فى الغالب على كمية من الكبريت أكثر مما يعبر عنه التركيبان NiS وCoS ، وتحتاج الرواسب إلى عملية غسل دقيقة من أجل إزالة بعض الأملاح الموجودة معها .

وتستعمل أملاح فلزية كالفورمات والاوكزالات والإسيتات لغرض الحصول على الأكاسيد الفلزية منها أو على الفلزات نفسها . وتشتمل العملية على تسخين هذه المواد إلى درجات حرارة معتدلة مناسبة حيث تتفكك عندها هذه المواد وتتطاير منها الأجزاء العضوية مخلفة الأكاسيد أو الفلزات .

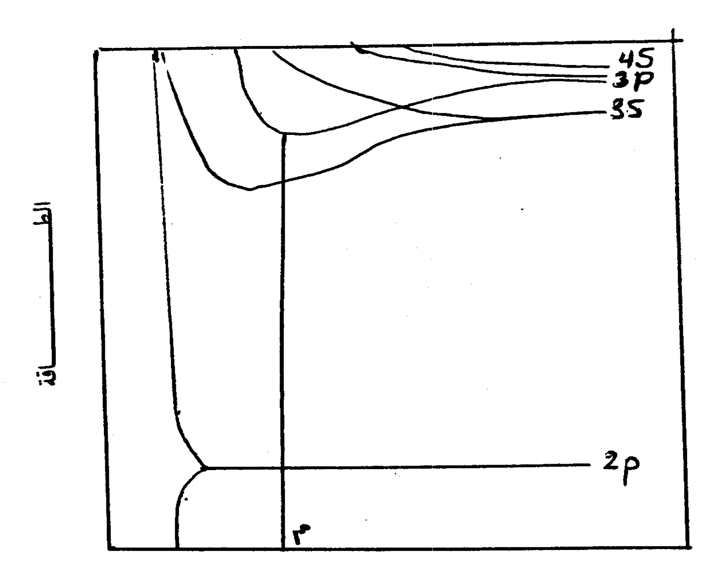
وتحتاج العوامل الحفازة المرقاة (Promted) إلى عناية أكبر عند التحضير ، ولابد للمادة المرقاة أن تتوزع بصورة منتظمة فى العامل الحافز . أما العوامل الحفازة المشتملة على حوامل (Cattiers) فإنها أيضاً تحتاج إلى عناية فى عملية التحضير ، ولابد أن يتصف الحامل بمسامية كافية كى لا يعيق مرور الغازات أو الأبخرة والمواد المتفاعلة عموماً خلاله .

دراسة سطح وطبيعة العامل الحافز :

جرت محاولات عديدة لتفسير سلوك العامل الحافز فى ضوء خواصه الطبيعية والكيميائية . ومما زاد من أهمية هذه المحاولات والدراسات التطور الذى حصل فى السنين الأخيرة فى مضمار فهم وتصور تركيب المواد الصلبة . ولغرض الإلمام الدقيق بالعامل الحافز فإنه لابد من فهم تركيبه الكيميائى وهيكله البللورى وترتيب الذرات الواقعة على سطحه ، وكذلك التعرف على المساحة الفعلية لسطحه . كذلك لابد من الإلمام بعمق بالبناء الإلكترونى للمواد الصلبة المختلفة التى تستخدم كعوامل حفازة .

من المعروف أن المسافة التى تفصل بين الذرات المتجاورة فى فلز صلب تكون صغيرة جداً ولا تزيد كثيراً على قطر الذرة الواحدة . ويسبب مثل هذا التقارب الشديد بين ذرات الفلز الواحد فى الحالة الصلبة إلى حدوث توسع فى طاقات المستويات الذرية . والمعلوم أن للمستوى قيمة محددة من الطاقة فى حالة الذرة المنفردة بينما يكون لطاقة المستوى مدى من القيم فى حالة ارتباط مجموعة من تلك الذرات معا ضمن الهيكل البللورى الصلب . ويتضح ذلك عند تصور مستوى 3S فى ذرة

الصوديوم حيث تتحدد طاقة المستوى فى الظروف الاعتيادية بقيمة محددة ، وعندما تتجمع ذرات الصوديوم معا ضمن الهيكل البللورى الصلب لفلز الصوديوم فإن طاقة مستويات 3S لذرات الصوديوم المرتبطة معا تمتلك مدى من القيم ، ولذا يطلق عليها حزمة 3S للصوديوم ، يتضح من هذا أن تجمع الذرات معا ضمن هيكل بللورى صلب ينتج عنه تكوين حزمة طاقة (Energy Band) . ويبين الشكل (١) حزم الطاقة المختلفة لفلز الصوديوم الصلب . ويلاحظ فى الشكل أنه عندما تصبح المسافة بين ذرات الصوديوم المتجاورة بقدر قطر ذرة الصوديوم تقريبا تتحول مستويات 3S الذرية إلى حزمة طاقة 3S ، ويحدث نفس الشيء لمستويات 3p التى تتحول فى مثل هذه المسافات البينية إلى حزمة 3p . وتتداخل حزمة 3s مع حزمة 3p لتكوين حزمة هجينة (Hybrid Band) تمتد فى هيكل الصوديوم الصلب ، ويصبح بإمكان الإلكترونات الموجودة فى حزمة 3S الحركة فى مدى الحزمة المهجة وذلك عند تسليط مجال كهربائى عليها .



البعد بين الذرات فى الهيكل البللورى

الشكل (١) تكوين حزم الطاقة فى فلز الصوديوم الصلب و (م) يشير إلى المسافة عند التوازن بين ذرتين متجاورتين ، أى إلى القطر الذرى.

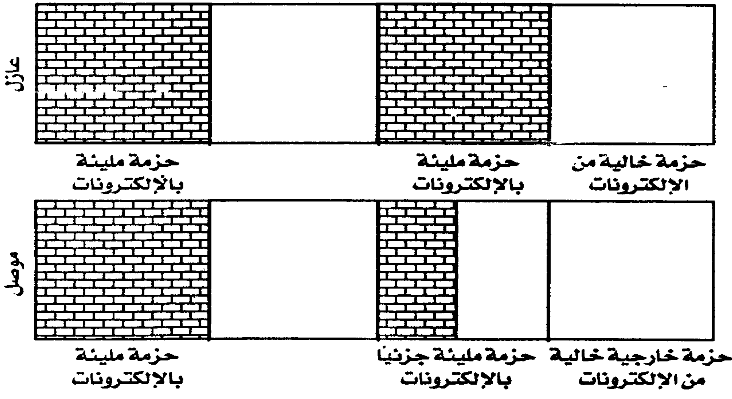
أما مستويات الذرة الداخلية مثل مستويات 2S و 2p فإنها لا تتحول إلى حزم إلا إذا أصبحت المسافة بين الذرات المتجاورة أقل من القطر الذرى ، ويمكن القول بأن المستويات الداخلية للذرات لا تتحول إلى حزم عند التوازن القائم فى المادة الصلبة فى الظروف الاعتيادية . ويقرر مقدار الإلكترونات الموجودة فى الحزمة الخارجية النقية أو المهجة لأى فلز الخواص الكهربائية له . وعليه يمكن تصنيف المواد الصلبة إلى :

١ - الموصلات Conductors :

وهى المواد التى تمتلىء حزمتها الخارجية بصورة جزئية بالإلكترونات (الشكل ٢) كما فى فلزات الصوديوم والنحاس والفضة . وتعتبر الحزمة الخارجية لفلزات المغنسيوم والكالسيوم والباريوم مليئة بصورة جزئية بالإلكترونات بسبب تحول الحزمة الخارجية لهذه الفلزات إلى حزمة مهجة نتيجة تداخلها مع الحزمة التى تقل قليلاً عنها فى الطاقة . ولما كانت الحزمة الهجينة غير مشبعة بالإلكترونات فإن الإلكترونات تستطيع الحركة باتجاه المجال الكهربائى الذى يسلط عليها مسبب ظاهرة التوصيل الكهربائى فى هذه الفلزات . وعموماً يقل التوصيل الكهربائى فى الموصلات عند تسخينها إلى درجات حرارة عالية .

٢ - العوازل Insulators :

وتمتاز هذه المواد باحتوائها على حزمة مليئة بالإلكترونات وتكون الحزمة التالية لها مباشرة خالية كلها من الإلكترونات ، كما وتكون الحزمة الخالية هذه بعيدة نسبيا عن الحزمة المليئة بحيث يتعذر انتقال الإلكترونات من الحزمة المليئة إلى الحزمة الخالية عند تسليط مجال كهربائى اعتيادى على المادة (الشكل ٢) .



الشكل (٢) مخطط لحزم الطاقة في الموصلات والعوازل

أشباه الموصلات Semi - Conductors :

وتشبه العوازل من حيث بناء وترتيب حزم الطاقة إلا أن فرق الطاقة بين الحزمتين المليئة والخالية المتجاورتين يكون صغيراً بحيث يسهل انتقال الإلكترونات من الحزمة المليئة إلى الحزمة الخالية بتأثير الحرارة أو الضوء الممتص من قبل المادة . ومن أمثلة هذه المواد السليكون والقصدير ، وتدعى هذه المواد بـ« أشباه الموصلات الداخلية » (In-trinsic Semi - Conductors) . ويزداد التوصيل الكهربائى لأشباه الموصلات عند تسخينها إلى درجات الحرارة العالية ويفاد من هذه الظاهرة فى تحويل المواد العازلة إلى موصلة عند صناعة بعض الأجهزة الإلكترونية (الشكل ٣) .

وتتحول بعض المواد العازلة إلى شبه موصلة وذلك عند إضافة مقادير ضئيلة جداً من بعض المواد ، التى تدعى بالشوائب (Impurities) إليها . ويكون للشوائب المضافة تأثيران :

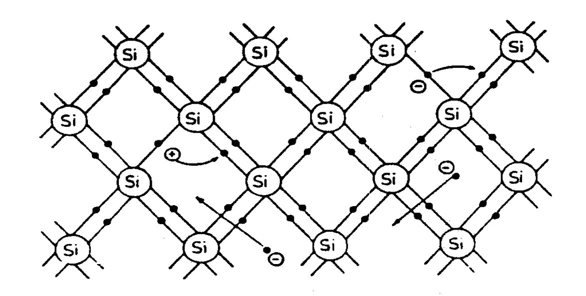
الحزمة المليئة للشائبة
شبه موصل من النوع السالب
الحزمة الخالية للشائبة
شبه موصل من النوع الموجب
شبه موصل داخلى
حزمة مليئة بالإلكترونات
حزمة خالية

الشكل (٣) مخططات تعبير عن أنواع أشباه الموصلات

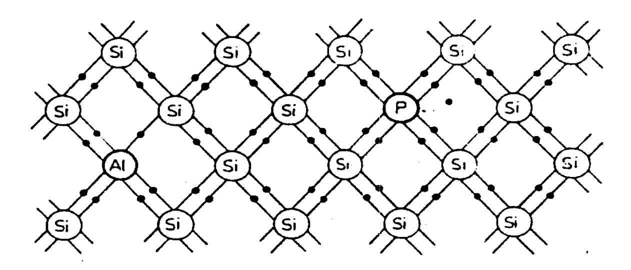
(أ) تجهيز المادة العازلة بمستوى طاقة خال من الإلكترونات ، ويكون موقع هذا المستوى قريبًا جدًا من الحزمة المليئة للمادة العازلة ، وبذلك يسهل انتقال الإلكترونات من الحزمة المليئة للمادة العازلة إلى المستوى الخالى للمادة الشائبة وذلك عند امتصاص المادة العازلة لمقدار مناسب من الحرارة أو الضوء . وبعد انتقال بعض الإلكترونات من الحزمة المليئة للمادة العازلة إلى الحزمة الخالية للمادة الشائبة تنشأ فراغات فى الحزمة المليئة للمادة العازلة ، ويكون لهذه الفراغات تأثير شحنات موجبة ، ويسمى كل فراغ موجب بالثقب الموجب (Positive Hole) . وتتحرك الثقوب الموجبة هذه عند تسليط مجال كهربائى على المادة العزلة ، ويتولد من جراء هذه الحركة تيار كهربائى ، وتدعى مثل هذه المواد بـ« أشباه الموصلات الموجبة » (p-type Semi - Conductors) حيث يشير الحرف P إلى الموجب (Pos-itive) ومن أمثلة هذه المواد الجرمانيوم أو السليكون عند إضافة شوائب كالألومنيوم أو البورون إليه .

(ب) أو يحدث أن يكون المستوى المملوء بالإلكترونات للمادة الشائبة قريبًا من الحزمة الخالية للمادة العازلة ، ويسهل عندئذ انتقال الإلكترونات من المادة الشائبة إلى الحزمة الخالية للمادة العازلة نتيجة امتصاص الضوء أو الحرارة . ويتولد من انتقال الإلكترونات بهذا الشكل ، والحركة الموجهة لهذه الإلكترونات عند تسليط مجال كهربائى عليها ، تيار كهربائى فى المادة العازلة وتدعى هذه المواد بـ« أشباه الموصلات السالبة » (n-type Semi - Conductors) حيث يشير الحرف n إلى السالب (negative) وتظهر خواص كهربائية فى الجرمانيوم أو السليكون عند إضافة الفسفور أو الزرنيخ إليهما (الشكل ٣ - أ) .

تمتاز العناصر الانتقالية بامتلاكها حزم طاقة من نوع d غير مشبعة تمامًا بالإلكترونات ، وتدعى المستويات الخالية من نوع d فى الحزمة بثقوب فى حزمة d . وتعزى الخواص البارامغناطيسية والفيرومغناطيسية للعناصر الانتقالية إلى الإلكترونات الفردية الموجدة فى مستويات d . وتعمل هذه العناصر على ازدواج الإلكترونات المنفردة فيها عن طريق الارتباط بإلكترونات من نوع S أو p للمواد التى تعانى إمتزازًا على العناصر الانتقالية . كما يمكن إشباع الثقوب فى حزمة d من خلال تكوين سبائك من فلزين أو أكثر .



التوصيل الكهربائى من جراء حركة الإلكترونات والثقوب في السليكون



الشكل (٢ - ب) ادخال ثقوب في السليكون وذلك بإضافة شائبة من المجموعة الثالثة (مثل Al)، أو بإدخال إلكترونات وذلك بإضافة شائبة من المجموعة الخامسة (مثل P)

دور العيوب البللورية فى الفعل الحفزى :

لغرض اظهار دور العيوب البللورية فى الفعل الحفزى لابد من التطرق ولو بإيجاز إلى أهم أنواع العيوب البللورية (Crystal Defects) . المعروف أن المواد الصلبة تمتاز بالخاصية البللورية . وتمتلك البللورة الصلبة أقصى حالة من النظام والترتيب فى درجة الصفر المطلق وذلك حسب مفهوم القانون الثالث للثيرموردیناميك ، حيث من المتوقع أن تحتل كل ذرة أو أيون فى البللورة موقعًا طبيعيًا ضمن الهيكل البللورى للمادة

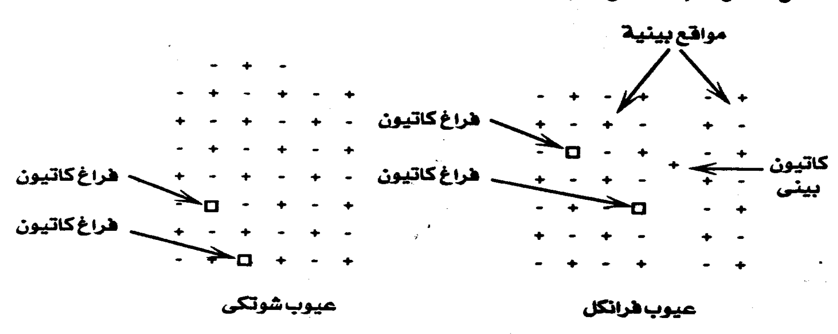
الصلبة وبذلك تكون طاقة الذرة أو الأيون فى أقل وضع . وبارتفاع درجة الحرارة فوق الصفر المطلق تبدأ العيوب البللورية بالظهور والإزدياد . وفيما يلى أهم العيوب البللورية المعروفة فى الحالة الصلبة :

١ - عيوب فرانكل Frankel Defects :

وتتصف بها البللورات الأيونية عادة ، وتشتمل البللورة الأيونية عندئذ على كاتيونات مزاحة من مواقعها الطبيعية فى البللورة إلى مواقع بينية (Interstitiah Positions) تاركة وراءها فراغات (Vacancies) . ويمكن للكاتيونات البينية (Interstital Cations) التنقل داخل الهيكل البللورى من مواقع معينة إلى أخرى ، وتقترن هذه الحركة عندئذ بانتقال الفراغات الخاصة بها إلى مواقع جديدة ضمن الهيكل البللورى للمادة الصلبة . وتساعد هذه العمليات على نقل الكاتيونات من أى موقع ضمن الهيكل البللورى إلى سطح البللورة كى تلعب دوراً فى الفعل الحفزى أو فى عملية الإمتزاز أو التفاعل الكيميائى (الشكل ٤) .

٢ - عيوب شوتكى Schottkky Defects :

وهذه العيوب خاصة أيضاً بالبللورات الأيونية ، حيث تشتمل البللورة الأيونية على فراغات نتيجة انتقال أزوج من الكاتيونات والأنيونات من مواقعها الطبيعية ضمن الهيكل البللورى إلى السطوح الداخلية أو الخارجية للبلورة . وتساعد مثل هذه العملية فى نقل الكاتيونات والأنيونات من باطن البللورة إلى السطح كى تساهم فى الفعل الحفزى (الشكل ٤) .



الشكل (٤) مخطط لبللورتين أيونتين تشتملان إما على عيوب فرانكل أو عيوب شوتكي

٣ - وهناك مواد صلبة بللورية تضم زيادة قليلة من الكاتيونات على الكمية اللازمة لمعادلة الأنيونات الموجودة فى البللورة كهربائيًا وتكون هذه الزيادة إما على هيئة كاتيونات بينية (Interstitial Cations) أو نتيجة لوجود فراغات أنيونية (Anion Vacancies) . ويحدث التعادل الكهربائى فى البللورة فى البللورة أما من خلال الكترونات تتقيد بجوار الكاتيونات البينية أو بواسطة الكترونات مقيدة بالفراغات الأنيونية (الشكل ٥) .

وقد تضم البللورة الأيونية زيادة قليلة من الأنيونات على الكمية اللازمة لمعادلة الكاتيونات كهربائيًا . وتكون هذه الزيادة إما على شكل أنيونات بينية (Interstitial Anions) أو نتيجة وجود نقص فى كمية الكاتيونات البللورية . ويتم التعادل الكهربائى فى البللورة عادة إما من خلال ارتباط بعض الكاتيونات المجاورة للأنيونات البينية أو المجاورة لفراغات الكاتيونات بثقوب موجبة (Positive Holes) (الشكل ٥) .

M^+	X^-	M^+	X^-		M^+	X^-
X^-	M^+	X e M^+	M^+		X^-	M^+
M^+	X^-	M^+	X^-		M^+	X^-
X^-	M^+	X^-	M^+		X^-	M^+
M^+	X^-	M^+	X e M^+	M^+		X^-
X^-	M^+	X^-	M^+	X^-		M^+

مركب فيه زيادة من الفلز بسبب زيادة من الكيتونية البينية

M^+	X^-	M^+	X^-	M^+	X^-
X^-	M^+	[e]	M^+	X^-	M^+
M^+	X^-	M^+	X^-	M^+	X^-
X^-	M^+	X^-	M^+	X^-	M^+
M^+	X^-	M^+	[e]	M^+	X^-
X^-	M^+	X^-	M^+	X^-	M^+

مركب فيه زيادة من الفلز بسبب وجود فراغات أنيونية فى المركب

M^+	X^-	M^+	X^-	M^+	X^-
X^-	□	X^-	M^+	X^-	M^+
M^+	X^-	M^+	X^-	M^+	X^-
X^-	M^+	X^-	M^+	X^-	M^+
M^+	X^-	M^+	X^-	M^+	X^-
X^-	M^+	X^-	M^+	X^-	M^+

مركب فيه زيادة من X^- بسبب وجود فراغات كاتيونية فيه

M^+	X^-		M^+	X^-	M^+	X^-
X^-	M^+		X^-	M^+	X^-	M^+
M^+	X^-		M^+	X^-	M^+	X^-
X^-	M^+	X^-	X^-	M^+	X^-	M^+
M^+	X^-		M^+	X^-	M^+	X^-
X^-	M^+		X^-	M^+	X^-	M^+

مركب فيه زيادة من المكون X^- السالب كهربائيًا (مثل الهالوجين والأوكسجين والكبريت بسبب وجود أنيونات بينية فى المركب

الشكل (٥) أنماط من عيوب بللورية . يشير M إلى الفلز و X إلى اللافلز و □ إلى فراغ كاتيونى و [e] إلى فراغ أنيونى يتمسك بإلكترون و M^{2+} إلى أيون الفلز الآحادى مع ثقب موجب

٤ – وقد تشتمل البللورة الصلبة على ذرات أو أيونات غريبة (Foreign Atoms or Ions) تحتل مواقع طبيعية للذرات . أو الأيونات الأصلية ، مثال ذلك بللورة كلوريد الفضة التى تحتوى على شواذب الكادميوم ، وبللورة أوكسيد النيكل المحتوية لشوائب الليثيوم أو شوائب من كاتيونات النيكل الثلاثية التكافؤ (الشكل ٦) .

O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}
Ni^{2+}	O^{2-}	[Li^{+}]	O^{2-}
O^{2-}	[Ni^{3+}]	O^{2-}	Ni^{3+}
Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}
O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}

أوكسيد النيكل حيث يحتل أيون الليثيوم موقعًا طبيعيًا مسببًا وجود أيون نيكل بعدد أكبر من الشحنات (Ni^{3+})

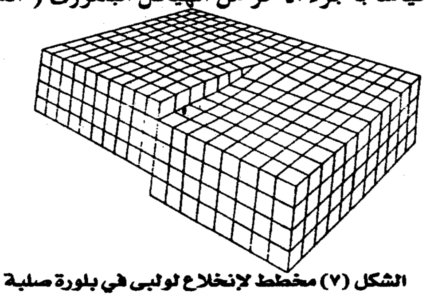
Ag^{+}	Cl^{-}	Ag^{+}	Cl^{-}
Cl^{-}	[Cd^{2+}]	Cl^{-}	Ag^{+}
Ag^{+}	Cl^{-}	[.]	Cl^{-}
Cl^{-}	Ag^{+}	Cl^{-}	Ag^{+}
Ag^{+}	Cl^{-}	Ag^{+}	Cl^{-}

كلوريد الفضة ويمثل فيه أيون الكادميوم موقعًا في البلورة مع إحداث فراغ لغرض التعادل الكهربائى

الشكل (٦)

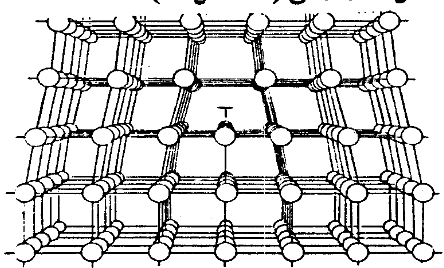
٥ – تنخلع مجموعة كبيرة من ذرات بللورة ما عن مواقعها الطبيعية عند تعرض البللورة إلى تأثيرات قوة خارجية . وتظهر فى البللورة نتيجة لهذه العملية مجموعة من الذرات تمتد مسافة قصيرة ضمن الهيكل البللورى وينتج عن ذلك تشوه فى ابعاد البللورة ومواقع الذرات فيها . والانخلاع (Dislocation) يؤدى عادة إلى ظهور الفراغات والذرات البينية فى البللورة . وهناك نوعان من الانخلاع :

(أ) **الإنخلاع اللولبى** Sorew Dislocation : وينتج عن حركة جزء من البللورة مسافة معينة قياسًا بالجزء الآخر من الهيكل البللورى (الشكل ٧) .



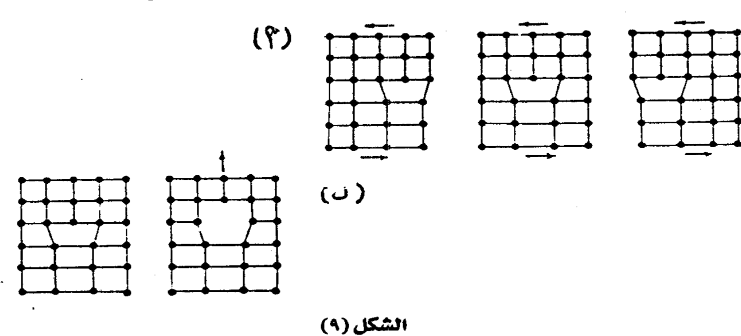
الشكل (٧) مخطط لإنخلاع لولبى فى بلورة صلبة

(ب) انخلاع الحافة Edge Dislocation : وتشتمل البللورة عندئذ على زيادة نصف مستوى من الذرات البللورية ضمن هيكل البللورة (الشكل ٨) . ويمكن لهذه الذرات الإضافية الحركة باتجاه معين ، وتساعد هذه الحركة على نقل بعض ذرات المادة من داخل الهيكل البللورى إلى السطح لتلعب دوراً فى الإمتزاز أو التفاعل الكيميائى (الشكل ٩) .



الشكل (٨) مخطط لإنخلاع الحافة فى بلورة صلبة

المواد الصلبة من النوعين المشار إليهما فى الفقرتين (٣) و (٤) سابقًا تكون عادة أشباه موصلات ولقد وجد أن الإلكترونات التى تساعد على التعادل الكهربائى فى الأكاسيد الفلزية المشتملة على زيادة من الفلز تتقيد عادة بالقرب من الكاتيونات الفلزية البينية أو فى الفراغات الأنيونية نفسها ، وتمثل مثل هذه الأكاسيد أشباه موصلات من النوع السالب (n-type) . أما فى الأكاسيد الفلزية التى تحتوى على زيادة من الأوكسجين فإن الفراغات الكاتيونية أو الأنيونات البينية تمثل مستويات الشوائب (Impurity Levels) مما يجعل هذه الأكاسيد أشباه موصلات موجبة (p-type) .



الشكل (٩)

وتتميز العوامل الحافزة الفعالة بوجود عيوب بللورية فى هياكلها البللورية ، وتلعب هذه العيوب البللورية دوراً مهمًا فى فعلها الحافز . وخاصة تلك العوامل الحفازة المحضرة باختزال الأكاسيد الفلزية أو الكبريتيدات الفلزية أو بعض الأملاح الفلزية ، ويتحول الكاتيون الفلزى بنتيجة الاختزال إلى حالة تأكسد أدنى ، وقد تؤدى عملية الاختزال إلى تحرر الفلز نفسه بحالة حرة . وأن تكوين حالات أدنى للتأكسد هو أكثر شيوعًا وأهمية بالنسبة للفعل الحفزى . وتدل نتائج التحليل الكيميائى الدقيق للمواد المحضرة بعملية الاختزال على وجود عيوب بللورية فى هذه المواد نتيجة الزيادة من الكاتيونات الفلزية المتكونة فيها .

يلعب التركيب الكيميائى دوراً مهمًا فى الفعل الحفزى . حيث يجرى تفكك أوكسيد النتروز إلى نتروجين وأوكسجين على سطح أكاسيد النحاسوز Cu_2O والنيكل NiO بفعالية كبيرة بإعتبار هذه الأكاسيد أشباه موصلات موجبة . وكانت فعالية أوكسيد الخارصين ZnO ، وهو شبه موصل سالب ، قليلة أو معدومة فى عملية التفكك ، بينما أظهر أوكسيد المغنسيوم MgO فعالية معتدلة لكونه مادة عازلة . وتأتى الفعالية الكبيرة لأكاسيد النحاسوز والنيكل من جراء قدرتها على تجهيز جزيئات N_2O التى تعانى الإمتزاز على سطح الأوكسيد بالإلكترونات وفق المعادلة :

$$N_2O + e \longrightarrow N_2 + O^-$$
(ممتز على السطح)

$$O^- \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + e$$
(ممتز على السطح)

ولقد استعملت طرق مختلفة لدراسة تركيب العامل الحافز ولتمييز أنواع العيوب البللورية الموجودة فيه . فقد أثبتت دراسة العوامل الحافزة بالأشعة السينية كونها مواداً بللورية رغم احتوائها على عيوب بللورية . وقد ساعدت الدراسة بالأشعة السينية على تمييز الأطوار المختلفة فى المادة الحفازة وعلى تقدير المسافة بين الذرات أو الأيونات الموجودة فى الهيكل البللورى ، كما وأصبح بالإمكان تقدير حجوم البللورات الموجودة فى المادة الصلبة .

أثبتت دراسة العامل الحافز كروميت النحاس بفعل الأشعة السينية على احتواء المادة على خليط من النحاس وأوكسيد النحاس مع كروميت النحاسوز أو النحاسيك . ويتم تحضير هذا العامل الحافز بخلط محاليل أملاح النحاس مع كرومات الأمونيوم ،

ويكون تركيب الراسب الأولى $Cu(OH)NH_4CrO_4$ الذى يتحول فى درجات الحرارة المنخفضة إلى CuO و $CuCr_2O_4$. وعند استعماله كعامل حافز لأغراض تفاعلات الهدرجة فإنه يعانى اختزالاً جزئيًا أو كليًا إلى النحاس و $Cr_2Cr_2O_4$. وباعادة الفعالية إليه فى الهواء بدرجات الحرارة العالية فإنه يحدث التحول التالى :

$$CuO + CuCr_2O_4 \underset{600°C}{\overset{900°C}{\rightleftharpoons}} Cu_2Cr_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$$

تستعمل طريقة الحيود الإلكترونى (Electron Diffraction) لدراسة سطح وتركيب العامل الحافز . والطريقة شبيهة إلى حد كبير بحيود الأشعة السينية إلا أن الحزمة الإلكترونية المستعملة فى هذه الدراسة تستطيع الاختراق إلى عمق يتراوح من 5 إلى ألف ذرة فقط ، وبذا يصبح بالإمكان دراسة طبقات السطح للعامل الحافز وكذلك دراسة الأغشية الرقيقة التى تتكون على سطحه من جراء عملية الإمتزاز .

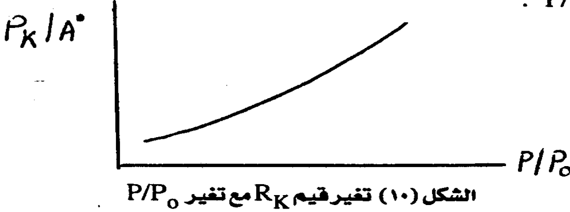
ويجرى استعمال المجهر الإلكترونى (Electron Microscope) لدراسة مقاطع رقيقة من العامل الحافز ، ويمكن بواسطة هذا المجهر دراسة بعض أنواع الشقوق (Cracks) والمسامات (Pores) فى العوامل الحفازة . كما واستعملت قياسات التوصيل الكهربائى فى دراسة سطوح العوامل الحفازة كالأكاسيد والكبريتيدات وكذلك فى دراسة التفاعلات التى تحدث على السطوح . وتفيد الدراسات المغناطيسية فى زيادة معلوماتنا عن حالة التكافؤ والظروف الذرية للعامل الحافز . وقد جرى تطبيق هذه الدراسات على العديد من الأكاسيد الفلزية التى تتصف بالبارامغناطيسية. كما واستعمل مجهر الإنبعاث المجالى (Field Emission Microscope) لدراسة البللورات المنفردة ودور المستويات البللورية فى عمليات الإمتزاز والفعل الحافز .

ويتم قياس المساحة السطحية الفعلية للعوامل الحفازة بطريقة الإمتزاز الطبيعى لبعض الغازات كالنتروجين والكربتون والزينون على سطوحها . ومن المهم بمكان التعرف على طبيعة المسامات والشقوق الموجودة فى العامل الحافز . فعندما يتم إمتزاز غاز ما على سطح مادة صلبة مسامية فإن سمك طبقة الإمتزاز يتوقف على ضغط الغاز. وبزيادة ضغط الغاز يتم الوصول إلى حالة تمتلىء عندها المسامات الصغيرة بالغاز المسال نتيجة تكثف الغاز فى المسامات . وبافتراض أن R_K يعبر عن نصف قطر المسامة

التى تمتلىء بالسائل عند الضغط النسبى P/P_o بإعتبار P ضغط الغاز عند امتلاء المسامة بالغاز المسال و P_o ضغط البخار المشبع وتكون المعادلة هى :

$$R_k = d - \frac{2\gamma v}{RT \ln P/P_o} \qquad (1)$$

حيث d سمك طبقة الغاز المكثف على السطح ، γ الشد السطحى للغاز ، v الحجم المولى للسائل الناتج من التكثيف . يلاحظ فى الشكل (١٠) تغير قيم R_k تبعاً لازدياد قيم P/P_o .



الشكل (١٠) تغير قيم R_K مع تغير P/P_o

كما ويمكن الحصول على معدل نصف قطر المسامة r_o بدلالة المساحة السطحية S للمادة الصلبة و V_s الحجم الكلى للمسامات باستعمال المعادلة :

$$r_o = \frac{2v_s}{S} \qquad (2)$$

العامل الإلكترونى فى الفعل الحفزى :

يحدث التفاعل الكيميائى المشتمل على عامل حافز وفق الخطوات التالية :

١ - الإمتزاز الكيميائى للمواد المتفاعلة على سطح العامل الحافز .

٢ - حدوث تفاعل بين المعقدات المتكونة على السطح .

٣ - ابتزاز (Dwsorption) نواتج التفاعل وابتعادها عن سطح العامل الحافز .

وتتحد سرعة التفاعل فى أغلب الأحيان بدلالة السرعة التى تتكون بها المعقدات الكيميائية على سطح العامل الحافز ، وترتبط هذه المعقدات بالسطح من خلال روابط تساهمية أو أيونية ، ولذا فإن نظرية تكوين هذه الروابط تعتبر مهمة من أجل فهم الفعالية النوعية للعامل الحافز . أن تكوين المعقد الكيميائى على سطح ينتج من جراء انتقال إلكترونات ، وتتكون عندئذ أيونات موجبة أو سالبة على السطح . وطبيعى أن يعتمد مثل هذا الانتقال الإلكترونى على السالبية الكهربائية (Electronegativity) لكل من السطح والدقائق التى تعانى الإمتزاز عليه ، ولغرض تكوين أيونات موجبة

على سطح عامل حافز فلزى لابد أن تكون دالة الشغل للسطح الفلزى كبيرة ، وأن يتوفر عدد من مستويات الطاقة الخالية للدقائق التى تعانى الإمتزاز . كما ولابد أن تكون طاقات المستويات الخالية للدقائق أعلى من طاقة فيرمى للفلز . ويؤدى استمرار امتزاز الدقائق على سطح الفلز إلى زيادة ارتفاع مستوى فيرمى . أما تكوين أيونات سالبة على سطح عامل حافز فلزى فإنه يستوجب كون مستوى فيرمى للفلز منخفضاً ، ووجود عدد من مستويات الطاقة للدقائق ألتى تعانى الإمتزاز والمليئة بالإلكترونات . ولابد أن تكون هذه المستويات قريبة من قمة مستوى فيرمى .

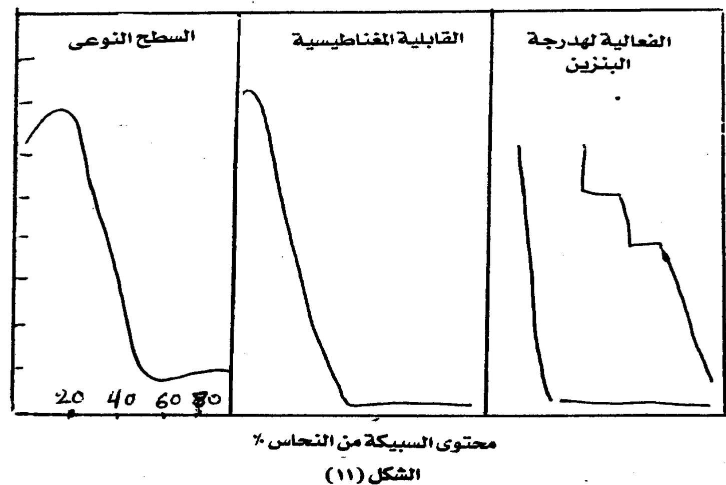
تتكون روابط تساهمية قوية عندما يحدث تداخل قوى بين دوال الموجة الإلكترونية (Electron Wave Functions) للعامل الحافز والدقائق التى تعانى الإمتزاز عليه . ويصبح هذا التداخل والإلتحام على أشده عند وجود مستويات من نوع d خالية بصورة كلية أو جزئية بالقرب من مستوى فيرمى . وتكون كثافة مستويات d أقصاها فى فلزات النيكل والبلاديوم والبلاتين مما يشجع تكوين روابط تساهمية قوية مع هذه الفلزات .

إن الارتباط القوى للمعقدات بسطح معين يقلل من الفعل الحفزى لأن سطح العامل الحافز يصبح مغطى كليًا بالدقائق الممتزة ، وأن سرعة التفاعل تتوقف عندئذ على سرعة ابتزاز وتحرر نواتج التفاعل من السطح ، والفعل الحفزى الجيد يتطلب تكوين روابط معتدلة القوة على السطح ، إذ أن التغير فى مستوى فيرمى مع زيادة تغطية السطح بالدقائق الممتزة تحت هذه الظروف يسمح ببلوغ المنظومة إلى الحالة التى يتم فيها الإمتزاز والإبتزاز معا بسرعة معقولة .

ويأتى الدليل التجريبى على أهمية العامل الإلكترونى فى الفعل الحفزى من دراسة فعالية سلسلة من السبائك الثنائية التكوين . فقد درست المساحة السطحية والقابلية المغناطيسية والقدرة على هدرجة البنزين فى الطور السائل عند ضغط ٢٥٠ جو لسلسلة من سبائك النيكل مع النحاس كما فى الشكل (١١) . فلوحظ تناقص المساحة السطحية للسبيكة بازدياد محتوى السبيكة من النحاس ، وعندما احتوت السبيكة على ٤٠٪ من النحاس قلت مساحتها السطحية إلى ٤٠٪ من المساحة الأصلية للنيكل ، كما وأن القابلية المغناطيسية هى الأخرى قد قلت بدرجة محسوسة

عند بلوغ هذا التركيب . أما الفعل الحفزى فى هدرجة البنزين فإنه هو الآخر أخذ بالتناقص حتى اختفت الفعالية كليًا عند تركيب ٤٠٪ من النحاس فى السبيكة .

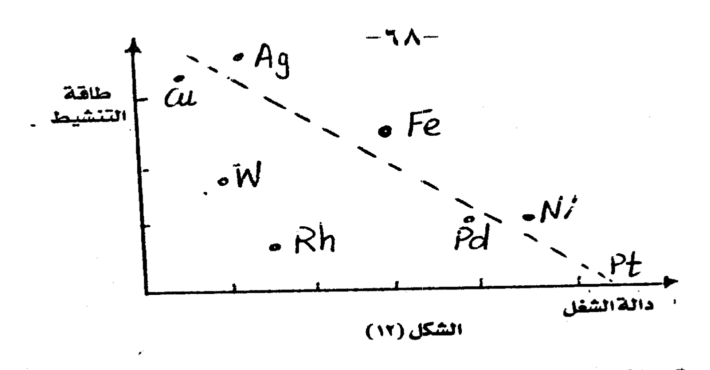
وتدل هذه النتائج على أن الفعل الحفزى للنيكل يقل مع امتلاء الثقوب فى حزمة d من قبل إلكترونات التكافؤ للنحاس المضاف .



محتوى السبيكة من النحاس ٪

الشكل (١١)

تمت دراسة التفاعل بين الأمونيا والديوتيريوم على الرقوق (الأغشية) الفلزية المحضرة بالتبخير لعدد من العناصر الفلزية . ودلت حركيات التفاعلات التى جرت على الرقوق على تقارب شديد لقيم عامل التردد (Frequency Factor) فى معادلة السرعة باستثناء القيمة الناتجة من رق التنجستن . وكانت الاختلافات فى فعاليات الفلزات ناجمة عن تباين قيم طاقات التنشيط التى تراوحت قيمها من ٢١ كيلو جول للمول على البلاتين إلى ٥٧ كيلو جول للمول على الفضة . ولا يوجد ارتباط واضح بين طاقة التنشيط والتركيب البللورى ، ولكن العلاقة بين قيم طاقة التنشيط للتفاعل ودوال الشغل كانت كما فى الشكل (١٢) . والملاحظ فى هذا الشكل أن طاقة التنشيط كانت منخفضة بالنسبة للفلزات التى تمتاز بدوال شغل عالية مع استثناء التنجستن والروديوم . وفسرت هذه العلاقة على أساس حدوث تفاعل التبادل بين الأمونيا والديوتيريوم من خلال تكوين أيونات الأمونيوم على السطح .



الشكل (١٢)

ويمكن دراسة أهمية العامل الإلكترونى للأكاسيد فى الفعل الحفزى بطريقتين :

١ - دراسة تفاعل معين على سطح عدد من الأكاسيد . والتفاعل الذى يتم اختياره لهذا الغرض يجب أن يكون من النوع الذى تشتمل الخطوة المقررة للسرعة فيه على انتقال الإلكترونات .

٢ - دراسة تفاعل معين على أوكسيد واحد ومن ثم تغيير فعالية الأوكسيد من خلال ادخال عيوب بلورية فيه ، ومن ثم دراسة تغيرات الفعالية والخواص الكهربائية بعد ادخال تلك العيوب .

وقد عللت تغيرات الفعالية للأكاسيد على اعتبار أن الخطوة المقررة للتفاعل تشتمل على تكوين معقد أيونى على سطح العامل الحافز . فإذا كان المعقد مشحونًا بشحنة سالبة فإن سرعة تكوينه لابد أن تبلغ أقصاها على الأكاسيد شبه الموصلة من النوع السالب . ويجب أن تزداد السرعة من جراء دخول كاتيونات بتكافؤات عالية داخل الهيكل البللورى للأوكسيد وما يترتب على ذلك من زيادة عدد الإلكترونات الحرة فيه . أما المعقد الموجب الشحنة فإنه يتكون بسرعة أكبر على الأكاسيد شبه الموصلة الموجبة .

هندسة سطح العامل الحافز والفعل الحفزى :

تلعب هندسة سطح العامل الحافز دوراً مهمًا فى الفعل الحافز وقد نادى العالم الكيميائى تايلر Tyler عام ١٩٢٥ بفكرة المراكز الفعالة (Active Conters) كنتيجة لقناعته بعدم تجانس سطح العامل الحافز وتباين الفعل الحفزى لذرات السطح . والمراكز الفعالة تمثل تلك المواقع على سطح العامل الحافز التى تمتاز بفعالية حفزية

عالية . وتكون الذرات فى هذه المراكز مرتبطة عادة ارتباطًا ضعيفًا بهيكل العامل الحافز ، كما وتكون روابط التكافؤ لهذه الذرات غير مشبعة .

يمكن تمييز أنواع من العيوب البللورية على سطح العامل الحافز منها :

١ - الذرات التى تقع عند الحافات (Edge Atoms) والأركان (Cornet Atoms) تكون أقل ارتباطًا بالهيكل البللورى من الذرات الاعتيادية للسطح .

٢ - الذرات الواقعة عند السلالم (Steps) تمثل مواقع ضعيفة الارتباط بسطح العامل الحافز .

٣ - الذرات التى تمثل مواقع الانخلاع (Dislocation) على سطح العامل الحافز تكون ضعيفة الارتباط بالسطح .

٤ - وجود الشوائب على السطح يؤدى إلى ظهور مراكز متباينة القوة فى ارتباطها بالسطح .

٥ - العامل الحافز المركب يشتمل على مراكز متباينة .

وهناك نوعان من المراكز على سطح الأكاسيد الفلزية . وتختلف مواقع أنيونات الأوكسجين فى شدة ارتباطها عن مواقع كاتيونات الفلز .

وتوجد دلائل كثيرة لدعم فكرة المراكز الفعالة منها :

(أ) تقل حرارة الإمتزاز عادة على سطح أية مادة صلبة مع ازدياد كمية الإمتزاز على السطح . ويعتبر هذا دليلاً كافيًا على عدم تجانس المراكز السطحية وتباين قدرتها الإمتزازية . فالإمتزاز الذى يحدث على سطح معين خال من مادة ممتزة يكون شديدًا ومصحوبًا بتغير كبير فى الحرارة . أما الإمتزاز التالى فإنه يحدث على سطح مغطى بصورة جزئية بالدقائق الممتزة ولذا فإنه يشتمل على تغير حرارى أقل وأنه يحدث على مراكز أقل فعالية من المراكز التى يحدث عليها الإمتزاز أول الأمر .

(ب) عند تعريض العامل الحافز إلى الحرارة فإنه يحدث تغير قليل فى مساحته السطحية ومع ذلك فإن التغير فى الفعل الحفزى يكون كبيرًا وملحوظًا . فالحرارة المؤثرة فى العامل الحافز تعمل على تغيير مساحات الشقوق والمسامات

بالإضافة إلى تأثيراتها على مواقع الذرات والأيونات وتقليلها للعيوب البللورية على سطح العامل الحافز .

(جـ) عند إضافة كمية قليلة من مادة سمية إلى سطح عامل حافز يحدث نقصان كبير في الفعل الحفزى . والمعروف أن المادة السمية تعانى امتزازًا قويًا على المواد الفعالة فتبطل عمل العامل الحافز ، ومن الأمثلة على تسمم المراكز الفعالة للعامل الحافز السليكا - ألومنيا عند إضافة آثار من بعض القواعد العضوية (كالكوينولين) إليه . وأن لكيفية ارتباط الجزيئات أو الدقائق الممتزة أو الناتجة من التفكك أهمية خاصة في الفعل الحفزى ، ويمكن توضيح هذه الفكرة بدلالة تفاعل تبادل الأوليفينات مع الديوتيريوم على سطح العامل الحافز من فلز النيكل :

$$C_2H_4 + D_2 \rightleftharpoons C_2H_3D + HD$$

واقترحت ميكانيتان لتفسير حدوث هذا التفاعل :

١ - امتزاز جزيئية الإثيلين على ذرتين متجاورتين من سطح النيكل بعد انفتاح الرابطة المزدوجة في الإثيلين الممتز ، ثم يحدث تفاعل مع ذرة ديوتيريوم ممتزة على السطح لتكوين ناتج اثيليني يشتمل على ذرة واحدة من الديوتيريوم (C_2H_3D) الذى يرتبط بذرة نيكل واحدة على السطح . ويمكن للجزيئية الممتزة هذه أن تفقد ذرة هيدروجين بينما تبقى بقية الجزيئية المشتملة على الديوتيريوم مرتبطة بالسطح لتعيد الكرة ثانية وذلك بالتفاعل مع ذرة ديوتيريوم مجاورة وتكوين جزيئية إثيلين تشتمل على ذرتين من الديوتيريوم .

٢ - والاحتمال الآخر هو ارتباط جزيئية الإثيلين بذرة واحدة من سطح النيكل كما في :

$$C_2H_4 \longrightarrow \underset{\substack{|\\ Ni}}{\overset{\substack{CH_2\\ \|}}{CH}} + \underset{\substack{|\\ Ni}}{H}$$

ثم يحدث التبادل مع ذرة ديتريوم ممتزة على النحو التالى :

$$\underset{\substack{|\\ Ni}}{\overset{\substack{CH_2\\ \|}}{CH}} + \underset{\substack{|\\ Ni}}{D} \longrightarrow CH_2 = CHD + 2\,Ni$$

وهذا الاحتمال أضعف بكثير من الميكانية المقترحة فى (١) .

ويمكن التحقق من صحة الميكانية (١) من خلال عدم إمكان حدوث تبادل بين C_2H_4 و C_2D_4 فى الظروف التى يتم عندها تبادل مع D_2 . ويدل هذا على أن الهيدروكاربونات الناتجة وفق هذه الميكانية لا تجهز ذرات H أو D . وقد دعمت هذه الحقيقة بالنتائج المستحصلة لهيدروكاربونات لها أوزان حزيئية عالية . وتوضح هذه النتائج :

(أ) بأن جميع ذرات الهيدروجين فى مثل هذه الأوليفينات قادرة على التبادل مع الديوتيريوم ، حيث لا يقتصر التبادل على الذرات المجاورة للرابطة المزدوجة .

(ب) ويحدث انتقال للرابطة مصحوبًا بالتبادل فقط بوجود الهيدروجين . ويمكن توضيح ذلك مع البروبين :

$$\underset{\;}{CH_3\text{-}\underset{|}{\overset{}{CH}}\text{-}\underset{|}{CH_2}}\ (Ni\ \ Ni) + D \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{|\,Ni}{CH}\text{-}CH_2D \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{|\,Ni}{CH}\text{-}\underset{|\,Ni}{CH_2}D + H$$

$$CH_3\text{-}\underset{|\,Ni}{CH}\text{-}CH_2D \downarrow\ CH_3\text{-}\underset{|\,Ni}{CH}\text{-}\underset{|\,Ni}{CHD}$$

ولذا فإن الجزيئية الناتجة المتحررة تكون إما $CH_3\,CH = CHD$ أو $CH_3CH = CHD$.

ويمكن زيادة توضيح مرحلة انتقال الرابطة المزدوجة بالاستعانة بميكانية إمتزاز البيوتين ، وذلك بإضافة وفقدان ذرة هيدروجين :

$$\underset{|\,Ni}{CH_2}\text{-}\underset{|\,Ni}{CH}\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + D\ \ + H \longrightarrow CH_2\text{-}\underset{|\,Ni}{CH}\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

(الإمتزاز للكاربون ١)

$$-H \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{|\,Ni}{CH}\text{-}\underset{|\,Ni}{CH}\text{-}CH_3$$

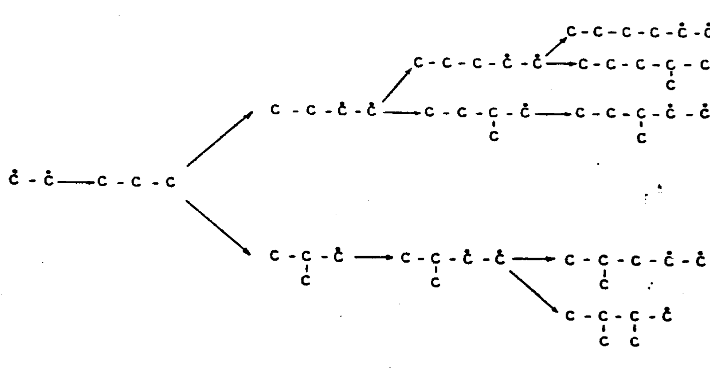
(الإمتزاز للكاربون ٢)

ترتبت أمور كثيرة ومهمة على هذه النتائج . أن لبللورة النيكل تركيب مكعب مركزى الوجه طول ضلعه ٣,٥ انكستروم ويكون ارتباط ذرات النيكل المتجاورة ببعد ٢,٤٧ انكستروم . فإذا كان البعد بين ذرتى الكاربون فى الإثيلين يساوى ١,٥٤ انكستروم ، وكانت الرابطة Ni - C مشابهة لما فى كاربونيل النيكل (أى ١,٨٢ انكستروم)

فإن جزيئة الإثيلين الممتزة تلائم نفسها مع المسافة التى تفصل ذرتى النيكل المتجاورتين Ni - Ni على السطح مع حدوث تشوه طفيف فى الزاوية Ni - C - C عن قيمتها 109°.28 فى الارتباط الهرمى (Tetrahedral Bond) .

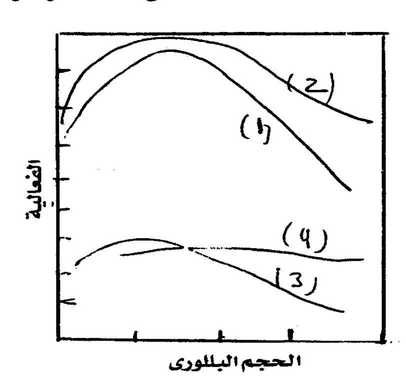
يتضح من هذا أن إمتزاز الهيدروكاربونات على ذرتين متجاورتين من سطح فلز يمكن أن يتم دون أن يكون مصحوباً بتوتر محسوس على السطح وذلك إذا تراوحت المسافة بين كل ذرتين متجاورتين من ٢,٤ إلى ٢,٨ انكستروم . وتتحقق هذه الميكانية على سطوح النيكل والكوبالت والنحاس والبلاتين والبلاديوم ، ولذا فإن هذه الفلزات جميعها تصلح كعوامل حفازة لهدرجة الآصرة الإليفينية .

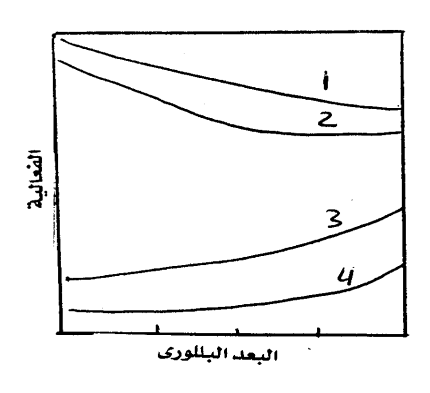
ولقد وجدعند إمرار مخلوط آحادى أوكسيد الكاربون مع الهيدروجين على فلزات الكوبالت والحديد تنتج هيدروكاربونات ،كحولات متنوعة بأوزان جزيئية متباينة وإن الميكانيةالدقيقة لهذا التفاعل غير معروفة ، ولكن توزيع النتائج وحقيقة أن الأوليفينات المتكونة تشتمل على روابط مزدوجة فى الموقع ١ و ٢ تدل على النمو التدريجى لسلسلة الهيدروكاربون نتيجة إضافة مجموعة $-CH_2$ أو CHOH إلى إحدى نهايتى السلسلة . وترتبط المادة الوسطية الممتزة بالسطح من نقطتين ، والمتطلبات الهندسية لهذا الإمتزاز شبيهة بتلك المتعلقة بإمتزاز الإثيلين ، وتعرف هذه التفاعلات بعملية فيشر - ترويش (Fischer-Tropsch Process)ويبين الشكل (١٣) بعض تفاعلات فيشر - ترويش .



الشكل (١٢)

قام بعض الباحثين بتحضير نماذج مختلفة من العامل الحافز أوكسيد المغنسيوم، وعينوا الحجوم البللورية لها وتمكنوا من تقدير ثوابتها البللورية مستعملين الأشعة السينية فى الدراسة . كما درسوا بعد ذلك فعالية هذه النماذج بالنسبة لتفاعل تحويل البيوتانول فى درجات الحرارة من ٤٠٠ إلى ٤٦٠ مئوية إلى بيوتير ألديهايد وذلك بإزالة الهيدروجين من الكحول ، ومن ثم تحويل الألديهايد إلى بيوتيلين بإزالة الماء . ويلاحظ فى الشكل (١٤) تأثير الحجم البللورى للعامل الحافز على الفعل الحفزى . ويبين الشكل أن التفاعل المشتمل على إزالة الهيدروجين يفضل على الهيكل البللورى المضغوط ، أما إزالة الماء فتتم بصورة أفضل وأسرع على هيكل بللورى متمدد ، وتزداد شدة التفاعل مع ارتفاع درجة الحرارة . وتدل هذه النتائج على أن ذرتى الهيدروجين المزالتين فى تفاعل ازالة الهيدروجين من البيوتانول لابد أن تكونا أقرب لبعضهما البعض من ذرة الهيدروجين ومجموعة الهيدروكسيل المزالتين فى تفاعل ازالة الماء من الألديهايد . وفسرت هذه النتيجة بأن تفاعل إزالة الهيدروجين يتطلب الهيكل البللورى المضغوط . أن الحجم البللورى المناسب هو حصيلة عاملين متضاربين ، وكلما قل الحجم البللورى زادت المساحة السطحية بالنسبة لوحدة الوزن . وعندما يصبح الحجم متناهيًا فى الصغر فإن قوى الترابط لذرات السطح تتغير إلى حد تسبب عندها نقصانًا ملحوظًا فى فعالية المراكز الفعالة .





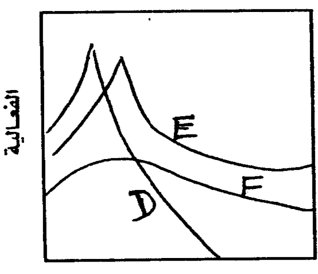
المرقيات والحوامل Promoters and Carriers :

عند إضافة مادة مثل B إلى عامل حافز مثل A الذى يشتمل على مكون واحد ، تتكون نواتج عديدة من جراء التغيرات التى تطرأ على طبيعة العامل الحافز من حيث الخواص الطبيعية والمتانة والمسامية وغيرها . وعند تفحص سطح العامل الحافز الجديد فإنه يمكن تمييز المساحات التالية عليه :

(أ) مساحات خاصة بالمادة A . (ب) مساحات خاصة بالمادة B .

(جـ) مساحات تشتمل على المادتين A و B بشكل محلول صلب أو مركب كيميائى .

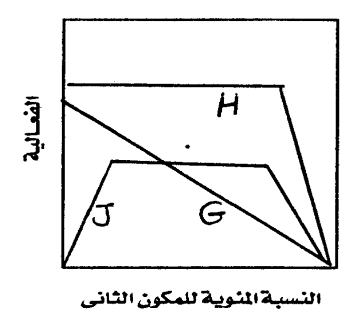
تدعى المادة المضافة (B) بالمرقىّ (Promoter) عندما تسبب الإضافة القليلية منها (أقل من عشرة بالمائة من تكوين العامل الحافز) إلى زيادة ملحوظة فى الفعل الحافز ، ويبين الشكل (١٥) نماذج من المرقّيات . وتزداد الفعالية فى هذه المواد إلى الحد الأقصى عند بلوغ تركيز معين (تركيز حرج) من المرقى فى العامل الحافز ، ثم تقل فعالية العامل الحافز مع تزايد تركيز المرقى حتى يختفى الفعل الحفزى كليًا ، أو يبقى الفعل الحفزى عند حد معين وذلك على مدى من تركيز المرقى .



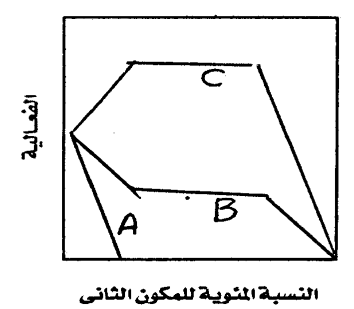
الشكل (١٥) نماذج من فعل المرقيات
D - المرقى غير فعال .
E - المرقى له فعالية إيجابية .
P - النتائج التجريبية لا تكفى لتبيان شكل المنحنى

وتدعى المادة المضافة B بالحامل (Carrier) عندما تؤلف كمية ملموسة فى كيان العامل الحافز . وتكون مهمة الحامل تحسين الخواص الفيزيائية للعامل الحافز . ولا يتمتع الحامل بأى فعل حفزى ويبقى الفعل الحفزى مقتصراً على المادة الحفازة A . يلاحظ فى الشكل (١٦) ثلاثة أنماط من الحوامل . والخط G فى الشكل يبين أبسط أنواع

الحوامل ، حيث يقتصر دوره على تخفيف شدة الفعل الحفزى وتوزيعه على مساحة أوسع . وقد تبقى فعالية العامل الحافز ثابتة بوجود مقادير كبيرة من الحامل مع العامل الحافز وتقل الفعالية فى هذه الحالة كما فى الخط H فى الشكل . ويوصف هذا النمط من تأثير الحامل فى الفعل الحفزى بالتخفيف المتأخر (DElayed Dilution). وقد تسبب إضافة المادة B إلى العامل الحافز A زيادة ملحوظة فى الفعل الحفزى كما فى J وذلك نتيجة لفعل المادة المضافة على إزالة بعض الخواص السلبية للعامل الحافز . وتقل فعالية العامل الحافز A إذا لم تكن هناك فعالية إضافية للمادة B كما فى الشكل (١٧) . وإذا كان للمركب الجديد المتكون من A و B فعالية مساعدة أكثر شأناً (كما فى الخط G) أو أقل شأناً (وفق الخط B) فإن مثل هذه الفعالية تستمر على مدى أوسع من التركيز قياساً بالحالة قبل إضافة المادة B .



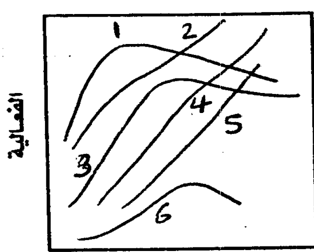
الشكل (١٦) أنماط من فعل الحامل
G - تخفيف مباشر .
H - تخفيف متأخر
J - منع التلبد .



الشكل (١٧) تكوين مركب فى عامل مساعد يشتمل على مكونين :
A - المركب غير فعال .
B - المركب أقل فعالية من المكون الأول .
C - المركب أكثر فعالية من المكون الأول .

المرقيات Promoters :

درس عدد من الباحثين اختزال أوكسيد الكاربون بواسطة الهيدروجين باستعمال العامل الحافز النيكل المسند (Supported Mickel) الذى يحتوى على مقادير مختلفة من الأكاسيد كعوامل حفازة ، وكانت نتيجة الدراسة مبينة فى الشكل (١٨) وتدل نتيجة الدراسة على أن تركيز المرقى اللازم لعملية الاختزال يختلف تبعًا لنوع الأوكسيد المستعمل . إن إضافة المرقى تسبب دومًا زيادة أولية ملحوظة فى سرعة تفاعل الاختزال .



الفعالية

النسبة المئوية للمكون الثانى

الشكل (١٨) مرقى :

(١) Ca_2O_3 لاختزال CO بواسطة الهيدروجين .

(٢) ThO_2 لاختزال CO_2 - -

(٥) CH_3 لاختزال CO_2 - -

(٢) ThO_2 لاختزال CO - - بواسطة الهيدروجين .

(٤) BeO لاختزال CO - -

(٦) BeO لاختزال CO_2 - -

وقد يؤثر المرقى فى الفعل الحفزى نتيجة لتغييره التركيب الإلكترونى للعامل الحافز الصلب ، بحيث يزداد الفعل الحفزى لكل وحدة مساحة . ويحدث هذا تمامًا عند إضافة أوكسيد البوتاسيوم إلى العامل الحافز الجديد المستعمل فى تحضير الأمونيا . وقد يكون لتفاعل كيميائى مسارات ونواتج متباينة ، فيكون دور المرقى فى مثل هذه الحالة زيادة شدة التفاعل فى مسار معين دون غيره بحيث يتيسر الحصول على ناتج معين دون سواه . والمثال على هذا السلوك هو أوكسيد البوتاسيوم المضاف إلى العامل الحافز كروميا - الألومنيا المستعمل لتحويل الهبتان إلى طولوين . وقد تقل فعالية العامل الحافز مع زيادة زمن استعماله فى تفاعل كيميائى بسبب حدوث تفاعلات

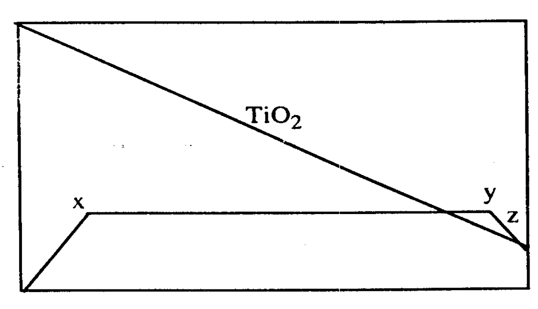
كـالتـحطيم (Cracking) والبلمـرة (Polymerization) التى تؤدى إلى اتســاخ (Fouling) العامل الحافز . إن مثل هذه التفاعلات تحدث عادة على المواقع الحامضية من سطح العامل الحافز مسببة تسمم السطح وتناقص فعاليته فى التفاعل .

فعل الحامل Carrier Action :

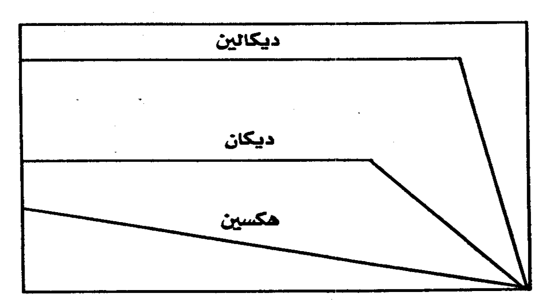
يفيد الحامل (Carrier) المضاف إلى عامل حافز فى تحسين خواصه الطبيعية وزيادة المساحة السطحية للمواد الفعالة فيه . ويحدث فى المادة تفاعل بين الحامل والمكون الفعال فى العامل الحافز مما ينتج عنه تغير ملحوظ فى طبيعة العامل الحافز . ويتوقف مقدار ما يحدث من تغير فى الفعل الحفزى نتيجة إضافة الحامل إليه على المساحة السطحية الفعلية للعامل الحافز . فإذا كانت هذه المساحة كبيرة فإن دور الحامل يقتصر عندئذ على التخفيف حيث يصبح الحامل كعامل مخفف خامل (Inert Pilment) ، ويصبح تناقص الفعالية مع الزمن أكثر انتظامًا وثباتًا . وإذا كانت مساحة العامل الحافز المسند (Supported Catalyst) معتدلة ، فإن إضافة الحامل سيكون لها تأثير قليل من الفعالية طالما كان تركيز المكون الفعال فى العامل الحافز كبيراً . وتقل الفعالية فقط عندما يصبح تركيز المكون الفعال فى العامل الحافز صغيراً جداً ، ويدعى هذا السلوك بالتخفيف المتأخر (Delayed Dilution) . أما إذا كان العامل الحافز من النوع الذى تتقلص مساحته السطحية بسرعة كبيرة فإن إضافة الحامل إليه تسبب عندئذ زيادة ملحوظة فى الفعل الحفزى .

لقد استعملت المواد TiO_2 و Cu كعوامل حفازة فى تفاعل إزالة الهيدروجين من الديكالين بدرجة ٥٠٠ مئوية وذلك بعد إضافة حامل مثل أوكسيد المغنسيوم MgO إلى هذه المواد الحنازة كما فى الشكل (١٩) وقد وجد أن العامل الحافز المسند . TiO_2 MgO يمتاز بمساحة سطحية كبيرة وأن دور الحامل فيه يقتصر على التخفيف . والمساحة السطحية للعامل الحافز الخالى من الحامل فيه غير مستقرة وتتقلص بسرعة خلال ساعات قليلة عقب تحضيرها . والملاحظ أن أوكسيد المغنسيوم يضفى استقراراً مشهوداً للعامل الحافز بحيث تتوقف المساحة السطحية عن التقلص ويحافظ على مساحة سطحية شبه ثابتة . وقد لوحظت ظاهرة التخفيف المتأخر عند استعمال أوكسيد الكروم كحامل كما هو واضح فى الشكل (٢٠) وذلك فى تفاعل تفكك

الديكالين والديكان والهكسان حيث يتضح من الشكل أن تركيز العامل الحافز الذى يبدأ عنده التخفيف يعتمد على حجم جزيئية الهيدروكاربون .



الشكل (١٩) فعل الحامل مع العوامل الحفازة من النحاس وأوكسيد التيتانيوم المستخدم لإزالة الهيدروجين من الديكالين بدرجة ٥٠٠° . الحامل المستخدم هو أوكسيد المغنسيوم . منع التلبد يبدأ عند X والتخفيف عند T . أما عند Z فإن الأوكسيد لا يختزل إلى الفلز .



الشكل (٢٠)
تأثير تركيز الحامل على العوامل الحفازة من أوكسيد الكروم

التسمم والإعاقة والإتساخ :

تتناقص فعالية أى عامل حافز بنسبة معينة من جراء الاستعمال . وعندما يكون التناقص ناجمًا عن إضافة كمية قليلة من مادة أو مواد شائبة إلى المواد المتفاعلة أو إلى العامل الحافز فإن العملية هذه توصف بالتسمم (Poisoning) . ويحدث التسمم نتيجة لإمتزاز المادة السمية بشدة على سطح العامل الحافز فترتبط جزيئاتها أو ذراتها بروابط قوية بالمراكز الفعالة الموجودة على سطح العامل الحافز . والتسمم عملية غير عكسية (Irreversible) أما إذا كان التأثير الناجم من إمتزاز المادة الشائبة على سطح العامل الحافز عكسيًا (Reversible) وقليل الشأن فى تقليل فعالية العامل الحافز فإن الظاهرة توصف بالإعاقة (Retardation) . والإعاقة تنتج أيضًا من الإمتزاز المفضل (Preferential Adsorption) لإحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل على سطح العامل الحافز . أما الاتساخ (Fouling) فإنه يعبر عن تكوين بقايا كاربونية على سطح العامل الحافز ، وذلك نتيجة استعمال العامل الحافز فى تفاعلات تشتمل على هيدروكاربونات أو مركبات عضوية . وتنتج البقايا الكاربونية من تفكك المواد العضوية فى درجات الحرارة المنخفضة وتكون فحمية القوام . وقد تنتج البقايا الكاربونية من تفاعلات البلمرة فى درجات الحرارة الواطئة وتكون عندئذ صمغية القوام . وتغطى هذه البقايا الفحمية أو الصمغية سطح العامل الحافز وتقلل بذلك مساحته وفعاليته . ويمكن إزالة هذه البقايا بالاحتراق .

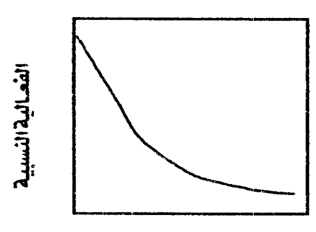
التسمم Poisoning :

عند تحضير الأمونيا باستعمال الحديد كعامل حافز فإن التفاعل يتم بسرعة بالغة بوجود كميات قليلة من كبريتيد الهيدروجين أو بخار الماء فى أثناء التفاعل . وقد وجد أن تأثير كبريتيد الهيدروجين فى تحضير الأمونيا يكون دائمًا ملحوظًا والعملية تكون غير عكسية بسبب كبريتيد الحديد المتكون فى ظروف التجربة إضافة إلى عدم وجود أية فعالية حفزية لكبريتيد الحديد الناتج بالنسبة لتحضير الأمونيا . ويمكن استعادة فعالية العامل الحافز فقط بعد حرق كبريتيد الحديد المتكون وإمرار الهيدروجين عليه وهو ساخن لعرض اختزاله إلى الحديد . أما تأثير بخار الماء فى العامل الحافز فيكون فى العادة عكسيًا وبالإمكان إزالة تأثيره عن طريق تجفيف الغازات التى تلامس العامل الحافز عند التحضير وقبله . وهناك غازات أخرى مثل ثنائى أوكسيد الكبريت وأكاسيد النتروجين التى تؤثر بنفس الأسلوب على العامل الحافز وتسبب تسمم العامل الحافز بالنسبة لتفاعل تحضير الأمونيا .

ولقد درس ماكستد (Maxted) والباحثون معه تأثير المواد السمية على البلاتين المستخدم كعامل حافز عند هدرجة المركبات العضوية غير المشبعة وعند تفكك أوكسيد الهيدروجين وفي أكسدة ثنائي أوكسيد الكبريت ، وكانت فعالية العامل الحافز دالة خطية لتركيز المادة السمية . والشكل (٢١) يوضح هذا السلوك بالنسبة لتحضير ثلاثي أوكسيد الكبريت باستعمال البلاتين المتسمم بالزرنيخ . ويكون تأثر المادة السمية المضافة أول الأمر كبيراً ، ويقل تأثير الكميات التالية على الفعل الحفزي ويبقى العامل الحافز محافظاً على معدل منخفض من الفعل الحفزي مهما كانت كمية المادة السمية . ويمكن التعبير عن فعالية المادة السمية بدلالة معامل التسمم (Poisoning Coefficient) المستحصل من الجزء الخطي لمنحني التسمم (الشكل ٢١) باستخدام العلاقة :

$$k_c = k_o (1 - \alpha c) \qquad (3)$$

حيث k_c ثابت السرعة النوعي للتفاعل بوجود المقدار c من المادة السمية و k_o ثابت السرعة النوعي للتفاعل عند غياب المادة السمية ، ويلاحظ في الشكل أن فعالية العامل الحافز تقل خطياً مع زيادة تركيز المادة السمية على سطح العامل الحافز سيما عند التركيز الأولي . ويعتمد معامل التسمم α على كسر المادة السمية التي تعاني الإمتزاز على السطح ، وعلى مساحة العامل الحافز المغطاة بالمادة السمية ، كما ويعتمد معامل التسمم على المساحة السطحية الكلية للعامل الحافز نفسه .



الشكل (٢١) تأثير المادة السمية على 0.35 غرام من البلاتين

وتصنف المواد التى تسمم البلاتين بشدة إلى ثلاثة أنواع :

١ - الجزيئيات التى تحتوى على عنصر من المجموعة الخامسة (ب) والسادسة (ب) من الجدول الدورى (Vb أو VI b) مثل N ، P ، As ، Sb ، O ، S ، Se ، Te .

٢ - مركبات أو أيونات بعض الفلزات .

٣ - الجزيئيات المشتملة على روابط مضاعفة (روابط مزدوجة أو ثلاثية) .

كما أوضح ماكستد (Maxted) أن الأيونات السمية هى تلك التى تشتمل على خمسة إلكترونات على الأقل فى أوربتالاتها الخمسة من نوع d . وينطبق نفس الشيء على المركبات الفلزية السمية . أما الأيونات التى تخلو أغلفة d فيها من الألكترونات ، وكذلك تلك التى تحتوى على أربعة إلكترونات فى أغلفة d (مثل Cr^{++}) فهى مواد غير سمية (Mon - Toxic) . والغالب أن إلكترونات أغلفة d فى البلاتين هى التى تساهم فى تكوين الروابط مع الأيونات والمركبات السمية رغم أن طبيعة الروابط المتكونة غير معروفة بدقة كافية . والمركبات التى تحتوى على عنصر من المجموعة Vb أو VIb تصبح سامة عندما تمتلك زوجًا من إلكترونات التكافؤ القادر على تكوين الرابطة مع سطح العامل الحافز فى عملية الإمتزاز . وتدل القياسات المغناطيسية لإمتزاز ثنائى مثيل الكبريتيد (Dimethyl Sulphide) على سطح البلاديوم بأن الإلكترونات تدخل فى حزمة d للفلز مع تكوين روابط تناسقية . كما وجد ماكستد بأن البلاتين لا يتسمم بواسطة الكبريتات أو السلفونات أو السلينات أو التليرات أو الفوسفات ، ولكنه يتسمم بالكبريتيد والثايوكبريتات والتترثايانات .

ويمكن التخلص من التأثير السمى للكبريتيدات العضوية ، وذلك بتحويلها إلى سلفونات التى تمتاز بتركيب إلكترونى مشبع . كما أظهر ماكستد امكان تحويل المادة السمية إلى مشتق غير سام . فقد وجد أنه عند هدرجة حامض الكروتونيك فإن العامل الحافز البلاتين يتسمم بوجود كميات قليلة من مركبات الكبريت مثل السستين (Cystein) والثايوفين (Thiophen) والثايونافثول (Thionaphthol) . ويمكن تحويل هذه المواد السمية إلى مشتقات غير سامة ، وذلك بإضافة قليل من عامل مؤكسد مثل البرسلفات والبرتنكستات والبركرومات والبرفوسفات .

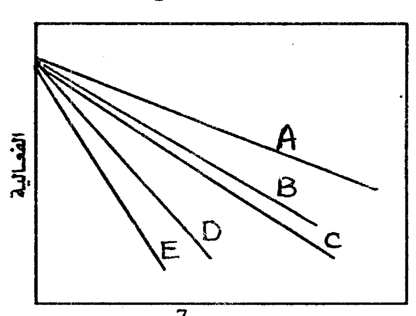
ولقد درس ماكستد وايفانز تأثير تركيب المركب الذى يشتمل على العنصر السام على فعل العامل الحافز وذلك باستعمال سلسلة من مركبات الكبريت مثل

كبريتيد الهيدروجين وثنائي كبريتيد الكاربون والثايوفين والسستين وعدد من مركبات كبريتيد الألكيل والثايول والثايول الثنائي وثنائي أثيل ثنائي كبريتيد . وكانت النتيجة هي :

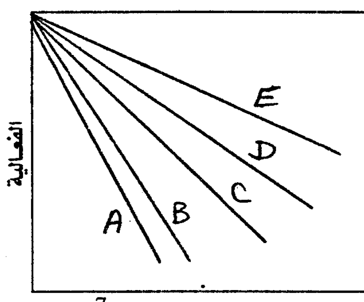
١ - أن التأثير السمي تجاه فعل البلاتين كعامل حافز يزداد بازدياد الوزن الجزيئي للمركب كما هو واضح في الشكل (٢٢) ، حيث يلاحظ أن التأثير السمي لكبريتيد الهيدروجين قليل بينما يكون التأثير شديداً مع السستين والثايوفين.

٢ - يقل التأثير السمي مع زيادة طول السلسلة في مجموعات الكبريتيدات .

٣ - إن وجود ذرة كبريت ثانية في الجزيئية التي تمتلك حجماً معيناً يسبب تقليل سمية المركب إلا إذا كانت ذرتا الكبريت متجاورتين كما في ثنائي إثيل ثنائي كبريتيد . كما يتضح ذلك من الشكل (٢٣) .



الشكل (٢٢) تسمم 0.05 غرام من العامل الحافز للبلاتين بواسطة مركبات الكبريت :
H_2S - A
CS_2 - B
C - كبريت
D - ثايوفين
E - سستين



الشكل (٢٣) تأثير طول السلسلة والتركيب على سمية مركبات الكبريت تجاه العامل الحافز البلاتين :
A - ثنائي اثيل ثنائي كبريتيد
B - ثنائي اثيل الكبريتيد .
C - ثايول البيوتيل
D - ثايول البروبيل
E - ثنائي ثايول البروبليد

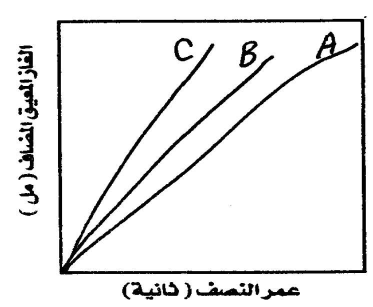
الإعاقة Retardation :

يطلق مصطلح الإعاقة على إنخفاض الفعل الحفزي بتأثير بعض المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل . وتحدث الإعاقة عندما يغطي سطح العامل الحافز بمقدار محسوس

من ناتج التفاعل . كما وتحدث الإعاقة من قبل مادة متفاعلة عندما تشتمل ميكانية التفاعل على امتزاز نوعين من الدقائق على السطح فى وقت واحد وبحيث يتم إمتزاز أحد النوعين بشدة حتى تغطى دقائقه معظم سطح العامل الحافز فتمنع بذلك إمتزاز دقائق النوع الثانى .

وتظهر الإعاقة عند تفكك الأمونيا وفق الشكل (٢٤) من قبل الهيدروجين عند استخدام الحديد كعامل حافز فى عملية التفكك . وتحدث الإعاقة بواسطة الهيدروجين والنتروجين معا عند استخدام الأوزميوم كعامل حافز . وتنتج الإعاقة فى تفكك أوكسيد النتروز بواسطة الأوكسجين الناتج من التفكك وذلك عند استخدام عوامل حفازة مثل البلاتين الأسفنجى أو خيط البلاتين . وعند هدرجة ثنائى كبريتيد الكاربون على سطح كبريتيد النيكل كعامل مساعد فإن التفاعل يعانى إعاقة شديدة بواسطة ثنائى كبريتيد الكاربون نفسه وذلك عند وجود الهيدروجين بنسبة كبيرة فى جهاز التفاعل .

وقد تكون الإعاقة مفيدة فى بعض الأحيان . ففى هدرجة الاسيتوفينون إلى ستايرين (Styrene) باستخدام أوكسيد المولبيدنوم كعامل حافز فإن استمرار تحول الهيدروكاربون إلى أثيل البنزين يخف تماماً عند بقاء بعض الكيتون غير المتحول فى جهاز التفاعل .



الشكل (٢٤) تفكك الأمونيا على الأوزميوم في درجة ٢٤٠° مئوية
A - الهيدروجين المضاف . B - إضافة نواتج التفكك . C - إضافة النتروجين.

عامل حفز الاتساخ Fouling Catalyst :

تتكون في كثير من الأحيان بقايا هيدروكاربونية على سطح العامل الحافز نتيجة إجراء بعض التفاعلات المشتملة على الهيدروكاربونات أو المواد العضوية عليه . ويحدث الاتساخ (Fouling) بسرعة على سطح السليكا - الألومنيا والسليكا - مغنيسيا المستعملتين في تفاعل تحطيم وتكسير البترول .

وقد وجد أن سرعة تكوين فحم الكوك تتناسب عكسيًا مع تركيز الكوك وفق المعادلة :

$$dc/dt = k/c \qquad (4) \qquad \therefore\ c = \sqrt{2\,KT} \qquad (5)$$

حيث c تركيز الكوك و K ثابت . وتتناسب فعالية العامل الحافز في تفاعل التكسير عكسيًا مع مقدار ما يحتويه من الكوك . ويمكن إعادة فعالية العامل الحافز بعد حرق الكوك تمامًا . وأجريت دراسة شاملة للبقايا الكاربونية عند إجراء تفاعلات إزالة الهدرجة من هيدروكاربونات مختلفة على سطح أوكسيد الكروم Cr_2O_3 . فالسايكلو هكسان خلّف بقايا كاربونية تحتوي على نسب محسوسة من الهيدروجين والبارافينات والأوليفينات . أما السايكلوبنتان فقد أعطى بقايا كاربونية محضة تقريبًا . أما الألكيلات الأروماتية فقد تركت بقايا من أثيل البنزين شبيهة بالقطران . ولقد وجد أن فقدان الفعالية للعاملين الحافزين MoO_2 و Cr_2O_3 المستعملين لتحويل الهبتان إلى طولوين ينجم من تفاعل البلمرة إلى مركبات هيدروكاربونية يتم امتزازها على مراكز معينة من سطح العامل الحافز . ويمكن تخفيف حدة فقدان الفعالية وذلك بتجفيف أوكسيد الكروم بواسطة Al_2O_3 ، فتتباعد عندئذ المراكز الفعالة المجاورة - لمواقع إمتزاز المركبات الهيدروكاربونية . وتمت كذلك دراسة تأثير المكونات المختلفة لغاز الفحم على هدرجة الثايوفين على سطح كبريتيد الموليبدنوم كعامل حافز . وكان من جملة المكونات الإثيلين الذي يسبب اعاقة عكسية لتفاعل الهدرجة . أما السايكلوبنتاديين فإنه يسبب اتساخًا دائمًا للعامل الحافز .

وهناك مواد أخرى غير البقايا الكاربونية التي تسبب اتساخ العامل الحافز . فقد وجد أن دقائق الغبار (بحجم ٠,١ ما يكرون) تسبب تغطية سطح حبيبات أوكسيد

الحديد المرقى وذلك عند وجودها فى الغاز المتفاعل فتسبب عندئذ نقصانًا بالغًا فى الفعل الحفزى لأوكسيد الحديد المستخدم لتحويل غاز الماء .

ويمكن فى كثير من الأحيان استرجاع سطح العامل الحافز وإزالة الاتساخ منه وذلك بأكسدة البقايا الكاربونية . كما ويمكن إزالة الاتساخ من العامل الحافز وذلك بمعاملته بمواد كيميائية مناسبة تستطيع التفاعل مع البقايا الكاربونية .

التلبد Sintering :

غالبًا ما تقل المساحة السطحية للعامل الحافز نتيجة للاستعمال مما ينتج عنه فقدان غير معكوس فى الفعل الحفزى . كما تحدث هذه العملية بسرعة أكبر كلما ارتفعت درجة الحرارة . ويحدث انكماش المساحة السطحية عادة نتيجة تناقص العيوب البللورية الواقعة على سطح العامل الحافز ، وكذلك من جراء حركة الذرات والأيونات الواقعة على سطح العامل الحافز إلى مواقع أكثر استقرارًا وثباتًا ، وظاهرة التلبد شائعة فى الرقوق الفلزية المحضرة بالتبخير .

والتلبد وإن كان يسبب تناقص المساحة السطحية للعامل الحافز فإنه يؤدى فى نفس الوقت إلى زيادة ثبات واستقرار العامل الحافز . وتعتبر عملية التلبد ضرورية فى دراسات الإمتزاز لغرض الحفاظ على مساحة ثابتة بالنسبة لوحدة الكتلة من العامل الحافز . والرقوق الفلزية المحضرة بالتبخير أكثر عرضة للتلبد من غيرها من العوامل الحفازة نظرًا لضخامة مساحة السطح بالنسبة لوحدة الكتلة قياسًا بالعوامل الحفازة الأخرى . ويتوقف مقدار تلبد الرقوق الفلزية بتأثيرات الحرارة على نقاط انصهارها . فالفلزات التى تمتلك نقاط إنصهار عالية أقل عرضة للتلبد من الفلزات التى تكون نقاط إنصهارها منخفضة . ولقد وجد إن رق التنجستن أقل عرضة ، بينما يعانى رق الفضة والرصاص تلبدًا ملحوظًا حتى فى درجات الحرارة الإعتيادية .

ميكانية الفعل الحفزى :

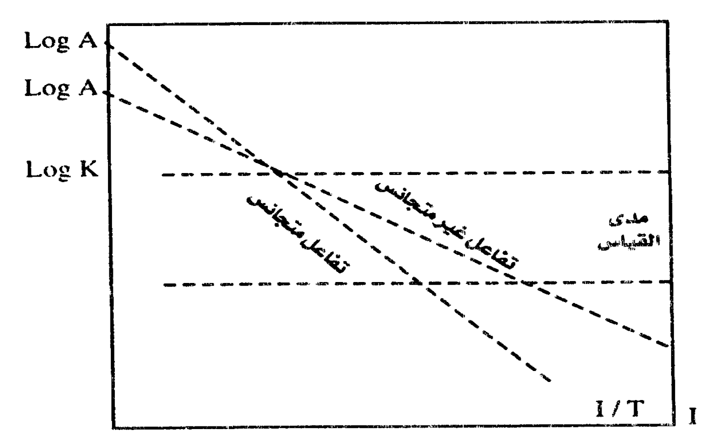
أن الوظيفة الطبيعية للعامل الحافز تتناول تقديم العون والمساعدة من أجل حدوث تفاعل كيميائى خلال عدد من الخطوات البسيطة المتتابعة . والخطوات هذه تعتبر من المتطلبات الأساسية للدراسات المشتملة على العامل الحافز . ويمكن استخلاص فكرة مبسطة عن دور العامل الحافز وعن ميكانية الفعل الحفزى من خلال مقارنة طاقات

التنشيط لبعض التفاعلات عندما تجرى بصورة متجانسة وعند وجود عامل حافز يختلف عن طور المواد المتفاعلة . والجدول (١) يتضمن المعلومات التي تتضمن مثل هذه المقارنة .

الجدول (١) مقارنة طاقات التنشيط (E) بالكيلو جول للمول لتفاعلات تتم فى طور متجانس وغير متجانس

التفاعل	العامل الحافز	تفاعل غير متجانس	تفاعل متجانس
$2\,HI \longrightarrow H_2 + I_2$	Au	25	44
$2\,N_2O \longrightarrow 2\,N_2 + O_2$	Au	29	58.5
$2\,N_2O \longrightarrow 2\,N_2 + O_2$	Pt	32.5	58.5
$2\,NH_3 \longrightarrow N_2 + 3\,H_2$	W	39	أكثر من 80

ويلاحظ من المعلومات المذكورة في الجدول أن طاقة التنشيط تكون عموماً أقل في حالة وجود عامل حافز غير متجانس ، أى في التفاعل غير المتجانس (الشكل ٢٥) .



الشكل (٢٥) الفرق بين التفاعل المتجانس وغير المتجانس (أى المشتمل على عامل حافز صلب) . ويعبر $\log A_1$, $\log A_2$ عن لوغاريتم العامل الذى يسبق المقدار الاسى (عامل التردد A) للتفاعل المتجانس وغير المتجانس على التوالى . k هو ثابت السرعة النوعى للتفاعل و T درجة الحرارة المطلقة .

ولقد أوضحنا سابقًا أن سرعة التفاعل المتجانس تتوقف على $P\ Z\ e^{-E/RT}$ بإعتبار Z عدد الاصطدامات ، E طاقة التنشيط و $e^{-E/RT}$ كسر الاصطدامات التى تحدث بطاقة تساوى أو تزيد على E . أما المقدار P فإنه يعبر عن مدى الترتيب وفق نسق معين فى الجزيئات المتصادمة . وتكون قيمة P مساوية للواحد الصحيح فى التفاعلات البسيطة . وتمر الجزيئيات المتصادمة عند التفاعل بحالة تصبح فيها الطاقة الكامنة أقصاها ، ويكون التركيب عندها وسطًا بين تركيب المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل . ويمكن تصور مثل هذا التركيب عند تفكك HI بالصيغة التخطيطية :

```
H - - - - - I
|           |
|           |
|           |
H - - - - - I
```

والميكانيكية التى يعمل من خلالها العامل الحافز (الصلب) على زيادة سرعة التفاعل تشتمل على :

١ - زيادة عدد الاصطدامات بين الجزيئيات المتفاعلة ، ولهذه الزيادة أهميتها سيما فى الضغوط المنخفضة ، (أى زيادة قيمة Z) .

٢ - زيادة احتمال حدوث انتظام جزيئى مناسب ، وتكون هذه الخطوة مهمة عندما تكون قيمة p واطئة بالنسبة للتفاعل المتجانس (أى عند غياب العامل الحافز) .

٣ - تقليل طاقة التنشيط (E) ، ويحدث هذا عادة عندما تكون حرارة إمتزاز المعقد المنشط (ACtivated Complex) أكبر مما للمواد المتفاعلة .

٤ - تجهيز التفاعل بمسار جديد للتفاعل . إذ يتم استقرار الدقائق الفعالة عن طريق إمتزازها على سطح العامل الحافز بحيث أن التفاعل العام يتم من خلال عدة خطوات لا تتطلب أى منها طاقة تنشيط كبيرة . ويمكن نرضيح أهمية هذه النقطة بدلالة التفاعل غير المتجانس المشتمل على تفكك HI على سطح عامل حافز صلب . أن ذرات الهيدروجين واليود الناتجة من التفكك تعانى إمتزازًا على سطح العامل الحافز ، ثم تتحد ذرات الهيدروجين المتجاورة على السطح لتكون جزيئيات هيدروجين تغادر سطح العامل الحافز . وتتحد ذرات اليود المتجاورة على نفس المنوال لتكوين جزيئيات يود تتحرر من سطح العامل الحافز . ويجرى تفكك جزئيتين من HI خلال أربع خطوات بدلاً من خطوة واحدة . وبالمثل ، فإن

تفكك N_2O على سطح عامل حافز يشتمل على تكوين غاز النتروجين وذرات أوكسجين تعانى الإمتزاز على السطح . وتتحد ذرات الأوكسجين المتجاورة على السطح لتكوين جزيئيات أوكسجين لا تلبث أن تغادر السطح إلى الحالة الغازية .

ويشتمل مسار التفاعل غير المتجانس عموماً على الخطوات التالية :

(أ) إمتزاز إحدى المواد المتفاعلة (على الأقل) أو جميعها على سطح العامل الحافز . ويصحب الإمتزاز تفكك الجزيئيات على السطح .

(ب) تفكك الجزيئية الممتزة ، أو حدوث تفاعل بين الدقائق الممتزة . وقد يحدث تفاعل بين جزيئية ، أو دقيقة ممتزة مع جزيئية من الحالة الغازية .

(جـ) تحرر نواتج التفاعل من سطح العامل الحافز .

أن الطرق المستخدمة فى تقدير وتشخيص مسار التفاعل غير المتجانس تتناول :

١ - دراسات الإمتزاز .
٢ - حساب أو تقدير حرارة الإمتزاز .
٣ - دراسة كل خطوة من خطوات المسار على انفراد .
٤ - دراسة حركيات التفاعل .
٥ - إيجاد المقدار غير الأسى (A) فى معادلة سرعة التفاعل .
٦ - استعمال الدلائل النظيرية (Isotopic Indicators) من أجل متابعة مسار التفاعل .

وقد نوقش موضوع الإمتزاز فى الفصل الأول من هذا الكتاب ويمكن الإفادة من دراسات الإمتزاز فى الحصول على معلومات تخص توازن الإمتزاز بالنسبة لمادة متفاعلة أو ناتجة من التفاعل كدالة لدرجة الحرارة والضغط . ويمكن كذلك الحصول على معلومات تخص سرعة الإمتزاز والإبتزاز بالإضافة إلى معلومات تتعلق بحرارة الإمتزاز. وتفيد مثل هذه الدراسات فى التعرف على طبيعة الدقائق التى يحتمل وجودها على سطح العامل الحافز أثناء التفاعل . كما وتفيد فى معرفة ما إذا كان الإمتزاز أو الإبتزاز بمثابة الخطوة المقررة لسرعة التفاعل .

ولقد نوقش فى الفصل الثانى من الكتاب موضوع حرارة الإمتزاز وتم التطرق إلى الطرق الحسابية المستخدمة لتقدير حرارة الإمتزاز . وتفيد حرارة الإمتزاز فى فهم ميكانيكية التفاعل غير المتجانس . ولغرض تبيان أهمية هذه الحسابات فى فهم

الميكانيكية فإن يستعان بتفاعل هدرجة الإثيلين على سطح رق النيكل كعامل حافز حيث تعانى جزيئيات الإثيلين والهيدروجين إمتزازًا على السطح . فالسالبية الكهربائية للهيدروجين والكربون تبلغ 2.1 و 2.5 على التوالى . أما السالبية الكهربائية للنيكل والمحسوبة من دالة شغل النيكل البالغة 4.71 ألكترون فولت للذرة الواحدة فإنها تقدر بـ1.67 . وتبلغ طاقة الرابطة Ni - Ni حوالى 16.4 كيلو / سعر للمول محسوبة من معلومات حرارة التصعيد . وتفيد هذه المعلومات فى التوصل إلى :

$E_{(Ni_{(s)} - H)} = 64.6$ kcal/mole $\qquad$ $E_{(Ni_{(s)} - H)} = 57.2$ kcal/mole

حيث $Ni_{(s)}$ يشير إلى ذرة سطح النيكل . وتتوفر المعلومات التالية أيضًا :

$E_{(c - c)} = 66.2$ kcal/mole $\qquad$ $E_{(c = c)} = 112.9$ kcal/mole

$E_{(c - H)} = 99.5$ kcal/mole $\qquad$ $E_{(H - H)} = 104.2$ kcal/mole

ويمكن استخدام هذه القيم فى حساب حرارة الامتزاز للخطوات التالية :

$$H_2 + 2\,Ni_{(s)} \longrightarrow 2\ \underset{Ni_{(s)}}{\overset{H}{|}} + 25 \text{ kcal/mole}$$

$$C_2H_4 + 2\,Ni_{(s)} \longrightarrow \underset{Ni_{(s)}}{\overset{CH_2}{|}}-\underset{Ni_{(s)}}{\overset{CH_4}{\diagdown}} + 68 \text{ kcal/mole}$$

$$C_2H_4 + 2\,Ni_{(s)} \longrightarrow \underset{Ni_{(s)}}{CH} = \underset{Ni_{(s)}}{CH} + 2\ \underset{Ni_{(s)}}{\overset{H}{|}}$$

$$C_2H_4 + 2\,Ni_{(s)} \longrightarrow \underset{Ni_{(s)}}{\overset{CH = CH_2}{|}} + \underset{Ni_{(s)}}{\overset{H}{|}} + 63 \text{ kcal/mole} + 31 \text{ kcal/mole}$$

$$2\,C_2H_4 + 6\,Ni_{(s)} \longrightarrow \underset{Ni_{(s)}}{CH_2} - \underset{Ni_{(s)}}{CH} - \underset{Ni_{(s)}}{CH} - \underset{Ni_{(s)}}{CH_2} + 2\ \underset{Ni_{(s)}}{\overset{H}{|}} + 150 \text{ kcal/mole}$$

وقد توصل البحث العلمى إلى أن حرارة امتزاز الهيدروجين على النيكل تقدر بـ 31 كيلو سعرات للمول وللاثيلين بـ 58 كيلو سعرات للمول . وعند مقارنة هذه القيم مع القيم المحسوبة آنفًا أمكن التوصل إلى ما يلى :

(١) تدل حرارة امتزاز الهيدروجين على النيكل المستحصلة بالطريقتين الحسابية والعملية على أن امتزاز الهيدروجين يتم على سطح النيكل مصحوبًا بالتفكك إلى ذرات .

(٢) لا يحدث امتزاز الاثيلين على سطح النيكل وفق النموذج :

$$\underset{|}{CH = CH_2} \quad + \quad \overset{H}{|}$$

(٣) الغالب والاحتمال الكبير يكمن فى امتزاز الاثيلين على النيكل عن طريق اتصال جزيئية الاثيلين بنقطتين على السطح . والحسابات النظرية وحدها لا تكفى للاستدلال على حدوث امتزاز منفكك للاثيلين مع تكوين المعقد مصحوبًا بذرات هيدروجين تمتز على السطح . والمعلوم أن المعقد أعلاه يصبح أكثر استقرارًا بمدى (7) كيلو سعر للمول الواحد من خلال الريزونان (الرنين) مع التركيب الآخر :

المعقد
$$\underset{/}{Ni_{(s)}}\!\!-\!CH = CH\!-\!\underset{\backslash}{Ni_{(s)}}$$

التركيب الآخر
$$\underset{\underset{Ni_{(s)}}{\|}}{CH_2} \text{ —— } \underset{\underset{Ni_{(s)}}{\|}}{CH_4}$$

وبهذه العملية ترتفع حرارة الامتزاز إلى 70 كيلو سعر للمول . والقيمة هذه قريبة من القيمة المحسوبة للتركيب :

$$\underset{Ni_{(s)}}{CH_2} \text{ — } \underset{Ni_{(s)}}{CH_2}$$

(٤) أن بلمرة المعقد الناتج من الامتزاز إلى نواتج مشبعة ترتبط بسطح النيكل من خلال عدة روابط تعتبر عملية مصحوبة بانبعاث حرارة ، شريطة عدم حدوث توتر وإعاقة فى الروابط المتكونة .

ويمكن دراسة كل خطوة من خطوات التفاعل وبيان دورها في مجال تقدير ميكانيكية التفاعل . فإذا وجدت مادتان متفاعلتان مثل A و B فإنه لابد من دراسة سلوك A في تماس مع جزيئات B المرتبطة بالسطح . وإن إضافة الأوكسجين إلى آحادي أوكسيد الكربون (CO) الممتز على Cu_2O تؤدى إلى حدوث تفاعل السطح الذى يسبب تكوين الكربونات وفق المعادلة :

$$\frac{1}{2} O_2 + CO_{(ads)} + O^- \longrightarrow CO_3^-$$

وتعانى الكربونات المتكونة تفككًا عند إضافة CO إليها وفق المعادلة :

$$CO_3^- + CO \longrightarrow 2\, CO_2 + 2e$$

وتلعب حركيات التفاعل دورًا مهمًا في تقدير ميكانيات التفاعلت غير المتجانسة . ويمكن توضيح ذلك في الأمثلة التالية :

(أ) تفاعلات التفكك المشتملة على نوع واحد من الجزيئيات :

وجد أن تفكك حامض الفورميك على الزجاج والبلاتين والروديوم وسطوح فلزية أخرى هو تفاعل من الرتبة الأولى ، وأن التفاعل لا يشتمل على إعاقة من قبل المادة المتفاعلة أو نواتج التفاعل . وتدل هذه النتيجة على أن سطوح هذه الفلزات تُغطى بجزيئات حامض الفورميك بصورة مبعثرة ومتفرقة وأن نواتج التفكك لا تبقى مرتبطة بالسطح ، بل أنها تترك السطح عند تكونها . كما وجد أن تفكك الأمونيا على البلاتين عند 1000° مئوية يعانى إعاقة من قبل الهيدروجين الناتج من التفكك ، وتتناسب سرعة تفكك الأمونيا طرديًا مع ضغط الأمونيا وعكسيًا مع ضغط الهيدروجين المعيق . وتفسر هذه النتيجة ميل الهيدروجين الناتج من التفكك على تغطية الجزء الأعظم من سطح البلاتين ، بينما تتغطى النقاط القليلة المبعثرة على سطح البلاتين بجزيئات الأمونيا وبذا تتناسب سرعة التفكك مع تركيز الأمونيا الممتز على السطح .

(ب) التفاعلات الثنائية الجزيئية :

وجد أن تفكك أوكسيد النتريك على البلاتين يتناسب مع مربع ضغط الأوكسيد وعكسيًا مع ضغط الأوكسجين الناتج من التفكك . ويستدل من هذه النتيجة على أن سرعة التفاعل تعتمد على تفاعل جزيئتين من أوكسيد النتريك معا وأن السطح الصالح للامتزاز يقل نتيجة لامتزاز الأوكسجين عليه .

أما بالنسبة لتفكك الاسيتالدهايد فإن فعالية البلاتين والروديوم والذهب والتنجستن تكون متشابهة . ويصبح التفاعل من الرتبة الأولى فى الضغوط التى تزيد علـى 5 ملم زئبق ، بينما يصبح التفاعل من الرتبة الثانية فى الضغوط المنخفضة . ويعتقد أن اختزال رتبة التفاعل ناجم عن حدوث التفاعل بين ذرة ممتزة ، أو بين دقيقة جزيئية ممتزة ، وجزيئية حرة من الحالة الغازية . وعندما يتشبع السطح بالدقائق الممتزة عند تزايد الضغط فإن عدد الاصطدامات يتناسب عندئذ مع الضغط .

(ج) حساب العامل غير الأسى فى معادلة السرعة :

يبلغ عدد الجزيئيات الغازية التى تصطدم بالسنتيمتر المربع الواحد من أى سطح $NP / (2 \pi RTM)^{\frac{1}{2}}$ ، حيث N عدد افوجادرو و P ضغط الغاز (بالداين على السنتيمتر المربع) و R ثابت الغاز و T درجة الحرارة المطلقة ، M الوزن الجزيئى . وتتوقف سرعة التفاعل على السطح على المقدار المعبر عن عدد الاصطدامات مع وحدة السطح والمقدار الأسى $e^{-E/RT}$ فى معادلة سرعة التفاعل . وقد وجد أن سرعة التفاعل بالنسبة لتفكك الاسيتالدهيد تكون عمليًا أكبر بـ 10^4 مرة من السرعة المحسوبة من عدد الاصطدامات والمقدار الأسى فى معادلة السرعة :

$$\text{السرعة} = \frac{N}{\sqrt{(2 \pi RTM)}} e^{-E/RT} \qquad (6)$$

وتفسر هذه النتيجة على أن الاصطدامات التى تحدث عند التفكك غير مرنة وتتخللها فترات تقدر كل منها بـ 10^4 بقدر الاهتزاز الجزيئى .

كما وجد أن سرعة تفكك أوكسيد النتريك على سلك الذهب تخضع للعلاقة (6) أعلاه ، وعلى هذا فإن كل جزيئية من أوكسيد النتريك التى تصطدم بالسلك تكتسب منه طاقة تزيد على المقدار E اللازم للتفكك ، فتكون قادرة عندئذ على التفكك لتكوين النتروجين مع ذرة أوكسجين التى تعانى امتزازًا على سطح السلك .

حركيات تفاعل السطح : Kinetics of Surface Reaction

(أ) تفاعل آحادى الجزيئية : Unimolecular Reaction

تتوقف سرعة تفاعل آحادى الجزيئية كتفاعل المادة A عند ثبوت درجة الحرارة على كسر سطح العامل الحافز الذى يتغطى بالمادة المتفاعلة A . فإذا رمز لهذا الكسر بـ

θ فإن هذا المقدار يرتبط بضغط A فى الحالة الغازية ، أى P ، وعليه واعتماداً على ايزوثيرم لنجماير يكون :

$$-\frac{dP_A}{dt} = k\theta_A = \frac{kb_A P_A}{1 + b_A P_A} \qquad (7)$$

فيكون التفاعل وفق هذه المعادلة من الرتبة الأولى فى الضغوط المنخفضة ومن الرتبة صفر (Zero-Order) عند الضغوط التى تصل فيها قيمة θ إلى القيمة القصوى . وتكون مرتبة التفاعل كسرية (Fractional Order) بين هذين الحدين من ضغط المادة المتفاعلة . ولما كان b_A يعبر عن ثابت الإتزان ، ينتج أن :

$$b_A = \exp(-\Delta G_{a,A}/RT) \qquad (8)$$

$$= \exp(-\Delta S_{a,A}/R)\ \exp(-\Delta H_{a,A}/RT) \qquad (9)$$

والدوال الثيروموديناميكية فى المعادلتين تعود للمادة المتفاعلة A . وعندما يكون التفاعل من الرتبة الأولى تصبح سرعة التفاعل :

$$-\frac{dP_A}{dT} = kb_A P_A \qquad (10)$$

ويكون ثابت السرعة النوعى للتفاعل k_1 (حيث $k_1 = kb_A$) كما فى :

$$k_1 = A_y \exp(-E_y/RT) = kb_A = A_z \exp(-\Delta S_{a,A}/R)\ \exp(-E_z/RT)$$
$$\exp(-\Delta H_{a,A}/RT) \qquad (11)$$

حيث A_y و A_z عاملا التردد (Frequency Factors)

و E_y و E_z تعبران عن طاقة التنشيط الظاهرية والحقيقية على التوالى ، ولهذا فإن :

$$E_y = A_z + \Delta H_{a,A} \qquad (12)$$

ومنها يلاحظ أن طاقة التنشيط الظاهرية E_y (Apparent Activation Enetgy) تختلف عن طاقة التنشيط الحقيقية E_z (True Activation Enetgy) بمقدار يساوى حرارة الامتزاز $\Delta H_{a,A}$. فإذا اختيرت ظروف التفاعل بحيث يكون $\theta_A = 1$ وأن الابتزاز معدوم فى عملية الامتزاز فيكون $E_z = A_y$. وتتعقد الحالة كثيراً عندما تعتمد حرارة الامتزاز على قيم θ_A .

وقد يكون ناتج الامتزاز مادة شديدة الامتزاز على سطح العامل الحافز كالمادة x فإن كسر السطح الذى يغطى بالناتج x (ويعبر عنه بـ θ_x) سيزداد أثناء التفاعل . ويكون جزء السطح غير المغطى بالناتج X هو $(1 - \theta_x)$ ويكون هذا الجزء جاهزاً لامتزاز المادة A ، وعليه يكون :

$$- dP_A/dt = k\theta_A = \frac{kb_A P_A}{1 + bP_A + b_x P_x} \qquad (13)$$

وعندما يكون $b_x > b_A$ ، أو عندما يكون $P_x > P_A$ يصبح بالإمكان اهمال $b_A P_A$ من مقام المعادلة (13) قياساً بالمقدار $(1 + b_x P_x)$.

(ب) تفاعل ثنائى الجزيئية : Bimoleceilar Reaction

ويشتمل التفاعل فى هذه الحالة على جزيئيتين تعانيان امتزازاً بجوار بعضهما البعض على سطح العامل الحافز . ويحدث تفاعل بين الجزيئيتين الممتزاين مكونتين ناتج التفاعل الذى يترك السطح . ويعبر عن كسر السطح المغطى بجزيئيات A بـ θ_A حيث :

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \qquad (14)$$

وتتناسب سرعة التفاعل مع حاصل ضرب θ_A و θ_B كما فى :

$$- \frac{dP_A}{dt} = k\theta_A \theta_B = \frac{kb_A P_B P_A P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2} \qquad (15)$$

وعندما يبقى P_A أو P_B ثابتاً بحيث يتغير ضغط أحد الغازين فإن سرعة التفاعل تصل حدها الأقصى عندما يصبح $b_B P_B = b_A P_A$.

وإذا كانت المادتات المتفاعلتان A و B ضعيفتى الامتزاز فإنه يصبح بالإمكان إهمال المقام فى المعادلة (15) ليستحصل عندئذ على :

$$- \frac{dP_A}{dt} = kb_A b_B P_A P_B = k` P_A P_B \qquad (16)$$

حيث $k` = kb_A P_B$ ، ويلاحظ أن سرعة التفاعل تتناسب مع ضغطى الغازين المتفاعلين . وعندما تكون المادة A فقط ضعيفة الامتزاز تصبح سرعة التفاعل كما فى :

$$- \frac{dP_A}{dt} = \frac{kb_A b_B P_A P_B}{(1 + b_B P_B)^2} \qquad (17)$$

وعندها تتناسب سرعة التفاعل طرديًا مع ضغط الغاز وقد تسبب المادة B اعاقة لمسيرة التفاعل عند ازدياد ضغطها قياسًا بضغط المادة A . وعندما تكون المادة B قوية الامتزاز يمكن كتابة :

$$-\frac{dP_A}{dt} = \frac{kb_A P_A}{b_B P_B} \qquad (18)$$

والدور المعيق لجزيئيات المادة B واضح في المعادلة (18) لأن هذه الجزيئيات ستغطي غالبية سطح العامل الحافز وأن المواقع المبعثرة الباقية فقط ستكون جاهزة لاستقبال جزيئيات A التي تعاني امتزازًا ضعيفًا عليها .

(جـ) العوامل الحركية وتركيب العامل الحافز :

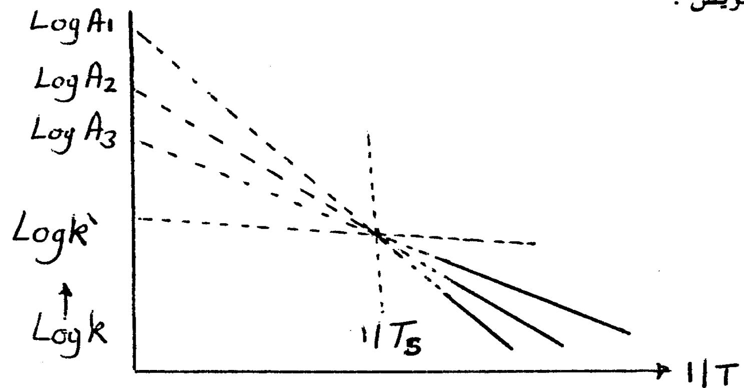
درست تفاعلات كيميائية مختلفة على العديد من العوامل الحفازة لغرض معرفة تأثير التركيب الألكتروني والتركيب الهندسي للعوامل الحفازة في الفعل الحفزي وفي مسيرة التفاعلات . وقد درست تغيرات الفعل الحفزي في سلسلة من الفلزات المستخدمة كعوامل حفازة في تفاعل كيميائي معين . واستخدمت كذلك سلسة من السبائك في دراسة مماثلة . كما وكان بالإمكان دراسة تفاعل كيميائي على فلزمعين عند ظروف تركيبية مختلفة . والنتائج المستخلصة من هذه الدراسات تدل على أن تغيرات الفعل الحفزي تنجم عن تغيرات طاقة التنشيط E أو من تغيرات العامل السابق للمقدار الأسي ، أي المقدار A في معادلة السرعة ، أو من تغيرات E و A معا . وتقاس الفاعلية بدلالة ثابت السرعة النوعي للتفاعل (k) أو بكفاءة أقل بدلالة سرعة التفاعل عند ضغط جزئي ثابت . ويزداد مقدار عدم الدقة عند استخدام السرعة بدلاً من ثابت السرعة النوعي بسبب التغير الذي يحصل أحيانًا في مرتبة التفاعل عند تغير درجة الحرارة .

أن العلاقة التي تربط E بـ A بالنسبة لتفاعل معين على سلسلة مترابطة من العوامل الحفازة هي :

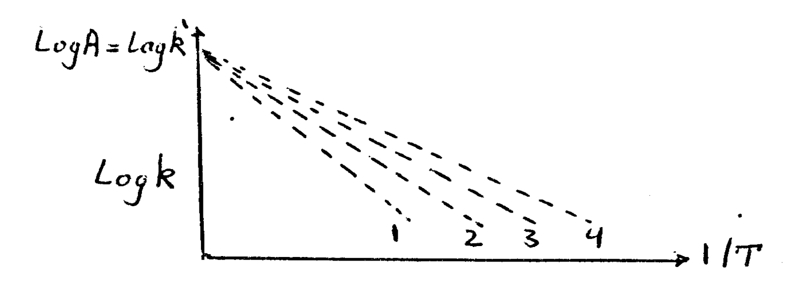
$$\log A = mE + c \qquad (19)$$

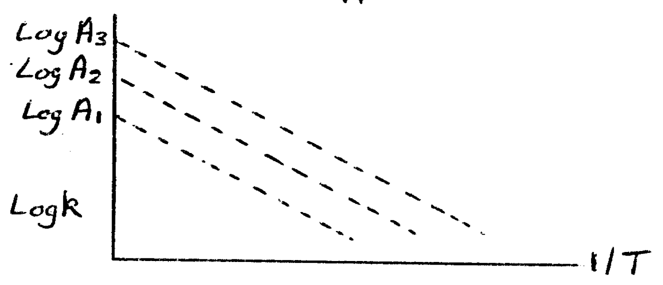
وتدعى هذه العلاقة بتأثير التعويض (Compensation Effect) أو بقاعدة ثيتا (Theta Rule) . والاسم الأول أكثر دلالة لأن الزيادة في قيمة E عند ثبوت log A تدل على سرعة أقل للتفاعل ، بينما الزيادة في قيمة log A عند ثبوت قيمة E تشير إلى سرعة أعلى . أما الزيادة أو النقصان الذي يحصل في E و log A في آن واحد ينتج

عنهمـا التعويض . وعندما يحدث مـثل هذا التعويض فإنه يصبح بالإمكان إحداث تغيرات محسوسة فى E و $\log A$ فى سلسلة من العوامل الحفازة دون حدوث تغير محسوس فى الفعل الحفزى . وتحدث تغيرات محسوسة فى الفعالية عند انعدام تأثير التعويض ، أى عندما تتغير قيم E وحدها أو قيم $\log A$ وحدها والمقدار c فى المعادلة (12) ثابتٌ . وعند وجود تأثير التعويض المعبر عنه بالمعادلة (19) فإنه لابد من وجود درجة حرارة متميزة مثل T_s التى تتساوى عندها كافة سرع التفاعل كمافى الشكل (25) . ولابد من الأخذ بنظر الاعتبار ثلاث حالات أخرى معبر عنها فى الشكل (26) التى لا تشتمل على تأثير التعويض . والجدول (2) يلخص حالات التعويض وغير التعويض .



الشكل (٢٥) تأثير التعويض فى حركية تفاعل غير متجانس برسم لوغاريتم ثابت السرعة (log k) مقابل مقلوب الدرجة الحرارية المطلقة (1/T) . تمثل Ts الدرجة الحرارية التى تتساوى عندها السرعة .





الشكل (٢٦) يمثل عدم وجود تأثير تعويض حيث يلاحظ تصفير قيم log A وثبوت قيمة E .

الجدول (٢)

العلاقة بين E و log A حيث E طاقة تنشيط التفاعل و Aعامل التردد

الحـــالة	المقدار المتغير فى معادلة التعويض	المقدار الثابت فى معادلة التعويض	$(\frac{1}{T_s})$	T_s
تعويض اعتيادى	log A, E معاً	-	$O < (1/T_s)$	$O < T_s < \infty$
لا يوجد تعويض	E فقط	log A	O	∞
مضاد التعويض	log A, E معاً	-	سالب	خيالى
لا يوجد تعويض	log A فقط	E	ما لا نهاية	صفر أو خيالى

تفاعلات تشتمل على الامتزاز والفعل الحفزى :

أولاً - تفاعلات تبادل الهيدروكربونات المشبعة مع الديوتيريوم :

الهيدروكربونات المشبعة (Saturated Hydrocarbons) تشتمل على الكترونات فى روابط من نوع سيجما (σ) ، ولذا فإن امتزاز هذه الهيدروكربونات على سطوح المواد الصلبة لابد أن يكون مصحوباً بالتفكك . والهيدروكربونات التى تضم أكثر من ذرة كاربون فإنها تعالى امتزازاً على السطوح مصحوباً بانكسار أما الروابط بين الكربون والهيدروجين أو بين ذرتى كربون متجاورتين ، وقد تحدث الحالتان معاً .

عرفت ميكانيتان لامتزاز الهيدروكربونات يمكن توضيحها بالاستعانة بامتزاز الميثان :

$$CH_4 + 2^* \longrightarrow \underset{*}{C}H_3 + \underset{*}{H} \qquad (a)$$

وكذلك :

$$CH_4 + \underset{*}{H} \longrightarrow \underset{*}{C}H_3 + CH_2 \qquad (b)$$

والميكانيــة (b) تتطلب ذرات هيدروجين ممتزة على السطح . وتتولد مثل هذه الذرات الممتزة من الامتزاز وفق الميكانيكية (a) التى تشتمل على امتزاز الميثان على سطح نظيف خال من الدقائق الممتزة . وقد تنتج ذرات الهيدروجين الممتزة اللازمة للميكانيكية (b) من امتزاز الهيدروجين الجزيئى فى حالة توفره فى الحالة الغازية . وعندما يشتمل الهيدروكربون المشبع على نوعين أو أكثر من رابطة الكربون إلى الهيدروجين فإن السؤال الذى يتبادر إلى الذهن هو : أى من هذه الروابط سيتعرض إلى الانكسار فى عملية الامتزاز . والواقع أن الإجابة على هذا السؤال ليست سهلة . فالرابطة بين الكاربون الثانوى إلى الهيدروجين أكثر استعداداً للإنكسار عند امتزاز البروبان على السطوح من الكربون الأولى ، كما وأن الامتزاز المصحوب بتفكك الرابطة الأولية ممكن أيضاً ، وفيما يلى بعض الأمثلة على امتزاز الإيثان والبروبان وتراكيب الحالة الممتزة .

الهيدروكربون	تركيب الحالة الممتزة	الاســـم
C_2H_6	$CH_3 - \underset{*}{C}H_2$	الامتزاز الآحادى للإيثان
C_2H_6	$CH_3 - \underset{**}{C}H$	الامتزاز الثنائي للإيثان (1,1)
C_3H_8	$CH_3 - \underset{*}{C}H - CH_3$	الامتزاز الآحادى للبروبان (2)

وهناك بعض الشك فيما إذا كان شق الهيدروكربون المتكون عند امتزاز الإيثان أول الأمر هو شق الإثيل ، وإن بإمكان مثل هذا الشق فقدان هيدروجين آخر لتكوين الإيثان على موقعين (1,2) ، أى لتكوين اثيلين ممتز ، على السطوح الفلزية حتى فى درجات الحرارة التى تقل عن تلك التى يقترب فيها الثبات الثيروموديناميكي للاثيلين إلى ثبات الإيثان وعلى أى حال ، فإن الامتزاز المصحوب بالتفكك على بعض الفلزات كالتنجستن والنيكل سيستمر حتى يتكون الميثان فى نهاية الأمر كما فى :

$$\underset{*}{C}H_2 - \underset{*}{C}H_2 \longrightarrow 2\underset{**}{C}H \longrightarrow \underset{****}{C} + CH_4$$

تمت دراسة امتزاز وتفكك الميثان والإيثان على سلسلة من الرقوق الفلزية وكان الإيثان دوماً أكثر قدرة واستعداد على الامتزاز من الميثان . وكان الامتزاز على رقوق الفلزات Ti ، Ta ، Cr ، Mo ، W ، Rh و Pd قليلاً ، وإن تزايد الامتزاز مع ارتفاع درجة الحرارة كان قليلاً أيضاً . والتنجستن أبدى قدرة أكبر على الامتزاز ، ولكن مقدار الامتزاز كان أقل بكثير من المقدار اللازم لتغطية كل السطح ، وتدل هذه النتيجة على التناقص السريع لحرارة الامتزاز ، وعلى التزايد الكبير لطاقة التنشيط ، مع زيادة تغطية السطح بالمادة الممتزة . والتنجستن يمتز المثيان بسرعة فى درجة الصفر المئوى ، ولكن تفكك الغاز على سطح الفلز لا يتم إلا فى درجات الحرارة التى تزيد على 60 مئوية . أما الامتزاز المصحوب بالتفكك على رقوق الحديد والنيكل فإنه يصبح ملحوظاً فقط فى درجات الحرارة التى تزيد على 170 و 140 مئوية على التوالى . ويتم امتزاز الإيثان على التنجستن والنيكل فى درجة الصفر المئوى مع حدوث بعض التفكك ، أما على سطح الحديد فإن امتزاز الإيثان يصبح محسوساً فى درجات الحرارة التى تزيد على 77 مئوية ، ومع ذلك فإن مقدار التفكك يكون ضئيلاً . إن فعالية الامتزاز العالية للإيثان تعزى بصورة جزئية إلى طاقة تفكك رابطة الكاربون مع الهيدروجين التى تقل بحوالى (5) كيلو سعرات للمول الواحد عما فى الميثان . والفعالية العالية لفلز التنجستن فى امتزاز الهيدروكاربونات موازية عموماً مع فعالية العنصر لامتزاز الغازات الأخرى . أما التناقص السريع لحرارة الامتزاز على التنجستن فإنه ينجم عن وجود إعاقة تركيبية فى عملية الامتزاز على المواقع المجاورة لتلك التى تغطى بالغاز أول الأمر . أما الخطوة المقررة لسرعة تفكك الهيدروكاربون على سطح الفلز فإنها لابد أن تشتمل على تفكك شق الهيدروكاربون المتكون على السطح أول الأمر . وقد وجد أن طاقة تنشيط الامتزاز المصحوب بالتفكك على رقوق التنجستن والنيكل تبلغ 16 , 19.5 كيلو سعر للمول على التوالى فى حين كانت قيمة عامل التردد (Frequency Factor) للفلزين فى حدود 5×10^{21} جزيئة على السنتمتر المربع فى الثانية . وكانت طاقة تنشيط امتزاز الإيثان على مسحوق الحديد 20 كيلو / سعر للمول وعلى مسحوق الحديد المرقى K_2O فى حدود 25 كيلو سعر للمول . وأدت زيادة كمية K_2O فى مسحوق الحديد إلى زيادة قدرة الفلز على أداء تفاعل إزالة الهيدروجين من الهيدروكاربون وزيادة معدل عدد ذرات الهيدروجين الباقية على السطح مع الهيدروكاربون الممتز .

ولقد درست تفاعلات تبادل الهيدروكربونات الممتزة على الرقوق الفلزية مع الديوتيريوم الجزيئى المضاف من الحالة الغازية ، واقترحت الميكانيكية التالية لتكوين الناتج الاولى للتبادل CH_3D :

$$\left.\begin{array}{l} CH_4 + 2* \longrightarrow \underset{*}{C}H_3 + \underset{*}{H} \\ D_2 + 2* \longrightarrow 2\underset{*}{D} \end{array}\right\} \longrightarrow CH_3D + HD + 4*$$

أما النواتج الأخرى لتفاعل التبادل فإنها تتكون من خلال عمليات تبادل مضاعفة تشتمل فى الغالب على شق المثيلين (Methylene Radical) التى تضم ذرات هيدروجين لها قدرة كبيرة على التبادل مع الديوتيريوم كما فى :

$$CH_4 + 4* \longrightarrow \underset{**}{C}H_2 + 2\underset{*}{H} \longrightarrow \underset{**}{C}H_2 + \overset{H_2}{\vdots} + 2*$$

$$\underset{**}{C}H_2 + 2* \longrightarrow \underset{***}{C}H + \underset{*}{H}$$

$$\underset{***}{C}H + \underset{*}{D} \longrightarrow \underset{**}{C}HD + 2* \quad \text{etc.}$$

$$\underset{**}{C}H_2 + 2\underset{*}{D} \longrightarrow \underset{\vdots}{C}H_2D_2 + 4*$$

$$\underset{**}{C}HD + 2\underset{*}{D} \longrightarrow \underset{\vdots}{C}HD_3 + 4* \quad \text{etc.}$$

وتسبب زيادة نسبة ضغط الديوتيريوم إلى ضغط الميثان زيادة فى كمية CD_4 الناتج قياساً بكميات CHD_3 و CH_2D_2 وذلك بسبب زيادة فرصة تكوين ذرات هيدروجين ممتزة على السطح. وتدل نتائج حركيات تفاعل التبادل على أن عملية التبادل تجرى على فلز التنجستن بطاقة تنشيط وعامل تردد منخفض قياساً بالفلزات الأخرى . ويحدث تفاعل التبادل للإيثان بدرجة حرارة تقل بحوالى 40° عن الميثان . ويبين الجدول التالى قيم طاقة التنشيط وعامل التردد بالنسبة لتفاعل تبادل الإيثان مع الديوتيريوم على مجموعة من الرقوق الفلزية .

log (rate) at 150°C	log A	طاقة التنشيط (كيلو/سعر للمول)	المدى الحراري (°C)	الفلز
19.5	23.7	8.2	- 80 - (- 29)	W
17.9	21.5	7.0	- 50 - 0	Mo
17.8	21.9	7.8	- 44 - 0	Ta
15.6	23.5	15.4	158 - 192	Zr
16.2	23.4	23.4	149- 512	Cr
16.1	26.8	20.7	102 - 260	V
14.5	23.8	18.0	162 - 195	Ni
15.9	22.3	12.5	134 - 192	Pt
14.8	25.8	21.4	145 - 207	Pd
18.0	24.0	11.7	0 - 70	Rh

حيث A عامل التردد ويعبر عنه بعدد الجزئيات فى السنتمتر المربع فى الثانية ويلاحظ من معلومات هذا الجدول أن طاقات التنشيط لتفاعل التبادل منخفض على رقوق فلزات W ، Mo و Ta لأن طاقات تنشيط الامتزاز على هذه الفلزات هى الأخرى منخفض ، والفلزات الثلاثة هذه تمتاز بتركيب مكعب مركزى الجسم . ويبين الجدول التالى النواتج المختلفة لتفاعل تبادل الإيثان مع الديوتيريوم على مجموعة من الفلزات .

النسبة المئوية لمكونات ناتج التبادل						
C_4D_6	C_2HD_5	$C_2H_2D_4$	$C_2H_3D_3$	$C_2H_4D_2$	C_2H_5D	الفلز
0.6	0.9	2.0	5.2	12.2	79.1	W
0.0	0.0	0.7	3.0	14.1	82.2	Mo
0.0	0.0	0.6	13.1	15.0	81.3	Ta
14.1	7.0	4.3	5.1	17.1	52.4	Zr
15.0	7.2	6.0	6.6	18.0	47.2	Cr
16.2	7.5	5.1	5.7	19.2	46.3	V
30.3	10.1	5.1	4.0	10.1	40.4	Ni
25.5	15.3	10.2	12.2	17.3	19.4	Pt
51.5	18.8	10.9	7.9	5.9	5.0	Pd
63.8	17.1	7.1	4.3	2.9	4.8	Rh
63.2	21.0	10.5	5.3	-	-	Co

يتبادل البروبان مع الديوتيريوم بقدرة وكفاءة أعلى من الميثان والإيثان على السطوح المختلفة . وقد وجد أن طاقة تنشيط تفاعل تبادل البروبان مع الديوتيريوم على العامل الحافز النيكل فى حدود (19) كيلو سعر للمول ، كما وكانت سرعة التفاعل كما فى العلاقة :

$$\text{Rate} = k\,[\,C_3\,H_8\,]^{0.62}\,[\,D_2\,]^{-0.76}$$

أى أن زيادة ضغط الديوتيريوم يسبب نقصانًا فى سرعة تفاعل التبادل . ويبين الجدول التالى النتائج المستحصلة لحركيات تفاعل تبادل البروبان مع الديوتيريوم على رقوق أربعة فلزات :

الفلز	المدى الحراري (°C)	طاقة التنشيط (كيلو/سعر للمول)	log·A	log (rate) at 20°C
W	- 82 - (- 24)	9.0	21.7	14.1
Rh	- 25 - (- 16)	13.3	25.0	13.5
Ni	- 47 - 0	1.4	21.7	12.7
Pd	146 - 185	23.7	26.0	5.6

وقد عبر عن كل من A والسرعة بدلالة عدد الجزيئات فى السنتمتر المربع فى الثانية الواحدة . كما وإن ميكانيكية تفاعل التبادل مشابهة لما فى الإيثان مع وجود فارق واحد هو وجود حالتين مختلفتين لشق البروبيل الممتز . ويبين الجدول التالى النواتج المختلفة لتفاعل التبادل مع البروبان على رقّى فلزى Rh ، Pd .

درجة الحرارة	الفلز	تركيب مكونات التبادل							
		d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8
- 24°C	Rh	6.0	7.5	10.0	7.5	5.0	13.3	23.1	27.6
146	Pd	1.0	0.6	0.4	1.0	1.0	3.5	12.5	805
185	Pd	-	1.0	1.5	<0.7	1.0	4	12	81

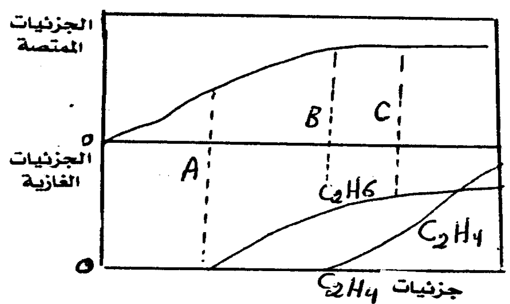
ويتبادل البيوتان مع الديوتيريوم على شريط البلاتين المبلتن بطاقة تنشيط تقل مع ارتفاع درجة الحرارة من 26 إلى 95 مئوية .

والسايكلوبنتان (Cyclopentane) يعانى امتزازا على السطوح الفلزية على هيئة شق السايكلوبنتيل (Cyclopentyl Radical) ، ويحدث التبادل مع الديوتيريوم عندئذ بميكانيكية مشابهة لما فى الإيثان ، وأن نقطة اتصال الشق بالسطح تساعد على حركة الحلقة . ويمكن مبادلة خمس من ذرات الهيدروجين فى جذر السايكلوبنتيل بذرات الديوتيريوم وفق الخطوات الآتية : -

ويحتاج تبادل بقية ذرات الهيدروجين في جذر السايكلوبنتيل إلى طاقة تنشيط أعلى بحـــوالى 8 كيلو سعرات للمول . ويجرى تفاعل التبادل بالنسبة للسايكلوهيكسان بأسلوب مشابه لتبادل السايكلوبنتان . وقد وجد أن رتبة التفاعل بالنسبة للسايكلوهيكسان على فلزى Mo و Pd تكون (1.0) و (0.9) على التوالى ، أما بالنسبة للديوتيريوم فتكون الرتبة (0.6 -) و (1.0 -) على التوالى . وقد أظهر التنجستن والمولبدنيوم فعالية أكبر فى امتزاز السايكلوهيكسان وفى تفاعل التبادل مع الديوتيريوم .

ثانيا : هدرجة الاوليفينات : Hydrogenation of Olefins

هناك دراسات كثيرة تخص امتزاز الاثيلين على الرقوق الفلزية وعلى المساحيق والمواد الصلبة المختلفة . فالاثيلين يعانى امتزازًا سريعًا على رق النيكل ويختفى الغاز المضاف من الحالة الغازية تاركًا ضغطًا صغيرًا فى حدود 10^{-3} تور ، وهذا واضح فى الشكل (27) لغاية بلوغ الحد A . إن كمية الامتزاز المناظرة لهذا الحد تقدر بحوالى 25% من الطبقة الجزيئية الكاملة . والإضافات التالية للاثيلين المضاف تعرضت إلى الاختفاء التام ولكن العملية كانت مصحوبة بانبعاث غاز الإيثان . والمرحلة التى استمر فيها انبعاث الإيثان عقب امتزاز الاثيلين محصورة فى المدى من A إلى B فى الشكل (27) . وامتزاز الاثيلين عقب تجاوز الحد B ولغاية بلوغ الحد C كان يتم بسرعة بحيث أن امتزاز جزيئة الاثيلين كان مصحوبًا بابتزاز جزيئة إيثان . وأصبح امتزاز الاثيلين على رق النيكل بطيئًا جدًا عقب تجاوز الحد C .



الشكل (٢٧) الإمتزاز الكيميائى على رقوق النيكل

وافترض أن امتزاز الاثيلين يتم على سطح الفلزات مصحوبًا بالتفكك وفق الميكانيكية :

$$C_2H_4 + 4^* \longrightarrow \underset{**}{C_2}H_2 + 2\underset{*}{H} \qquad (a)$$

ويعتبر معقد السطح C_2H_2 المتكون بقية استيلينية ، وهذا التفاعل كان يجرى فى المراحل الأولى من الامتزاز لغاية بلوغ الحد A . والتفاعل الذى كان يتم عقب تجاوز الحد A يشتمل أما على تفاعل الاثيلين من الحالة الغازية مع الهيدروجين الممتز على السطح كما فى : -

$$C_2H_2 + 2\underset{*}{H} \longrightarrow C_2H_6 + 2^* \qquad (b)$$

أو تفاعل معقد السطح مع الهيدروجين الممتز لتكوين الإيثان وفق المعادلة :

$$-\underset{**}{C_2}H_2 + 4\underset{*}{H} \longrightarrow C_2H_6 + 6^* \qquad (c)$$

وبذا تتحرر مواقع امتزاز تستعمل فى امتزاز كميات أخرى من الاثيلين . وقد وجد أن التفاعل (b) يجرى بسرعة كبيرة والتفاعل (c) ببطء شديد على رقوق النيكل. والتفاعل من نوع (c) كان ملحوظًا عند استبدال النيكل بالبلاديوم . والعملية التى حدثت عند بلوغ النقطة B تشتمل على : -

$$2C_2H_4 \longrightarrow \underset{\text{(على السطح)}}{C_2H_2} + \underset{\text{(غاز)}}{C_2H_6} \qquad (d)$$

وتدعى الخطوة (d) بتفاعل الهدرجة الذاتية (Self Hydrogenation Reaction). ولا تحدث مثل هذه الخطوة عند امتزاز الاثيلين على رق النيكل فى درجة (78-) مئوية . كما وأن مثل هذه الخطوة تكون صغيرة على البلاديوم فى مثل هذه الدرجة الحرارية حيث يبقى معظم الاثيلين الممتز على ارتباط بالسطح بدون تفكك ، ولكن مع انكسار الرابطة باى (π) وتكوين رابطتين للكاربون مع ذرتى فلز كما هو ظاهر فى الشكل (28) .

ويمكن للسطح المغطى بالبقايا الاستيلينية (المعقدات) الناتجة من امتزاز وتفكك الاثيلين على السطوح الفلزية أن تتفاعل مع الهيدروجين المضاف لتكوين الايثان وفق المعادلة : -

$$\text{المعقد} + H_2 \rightleftharpoons \underset{**}{C_2}H_4 \xrightarrow{H_2} C_2H_6$$

وقد لوحظ مثل هذا التفاعل على رقوق البلاديوم فى درجة الصفر المئوى ، كما ولوحظ ببطء أشد على النيكل فى درجة الحرارة الاعتيادية . وتبدى البقايا الاستيلينية استعداداً للتبلمر وتكوين هيدروكاربونات مبلمرة كما فى : -

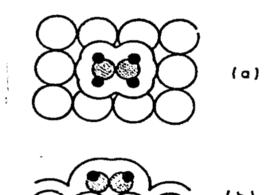
```
    H - C - C - H              H - C - C - C - C H
        ^   ^          ---->       ^   ^   ^   ^
2       **  **                     **  **  **  **  + H2
```

أو بموجب المعادلة : -

```
    HC —— CH.                        H   H
    ^     ^                          :   :
2   **    **      ---->     H - C - C - C - C H
                                ^   :   :   ^
                                **  *   *   **
```

وتدل المعلومات المتوفرة بأن امتزاز الاثيلين على سطوح المواد الصلبة يتم بإحدى أو كلتا الصيغتين التاليتين :

```
HC —— CH                 HC —— CH
^     ^         or       ^     ^
**    **                 **    **
```



الشكل (٢٨) امتزاز الاثيلين على المستوى البللورى للنيكل
(a) شكل عند النظر إلى السطح من الأعلى .
(b) شكل جانبى لذرات النيكل وهى تمتز الاثيلين .

ويتم امتزاز الأوليفينات الأخرى على نفس المنوال . فالأوليفين $R_a HC = CHR_b$ يعانى امتزازاً على السطوح بالشكل التالى :

$$R_a HC = CHR_b + 2* \rightleftharpoons R_a H\underset{*}{C} = \underset{*}{C}HR_b$$

ويمكن لمعقدات السطح الناجمة عن امتزاز الأوليفينات المساهمة فى تفاعل التبادل مع الديوتيريوم لتكوين نواتج تحتوى على نسب مختلفة من البديوتيريوم ، فإذا أضيف الديوتيريوم D_2 إلى السطح المغطى بالأوليفين الممتز فإنه يعانى امتزازاً على السطح :

$$D_2 + 2* \longrightarrow 2\underset{*}{D}$$

ويساهم الديوتيريوم الممتز فى احداث نوعين من العمليات :

(أ) إضافة ذرة ديوتيريوم واحدة إلى الأوليفين الممتز وتكوين شق الالكيل الممتز الذى يمثل حالة الهدرجة الذاتية .

(ب) إضافة ذرتى ديوتيريوم إلى الأوليفين الممتز وتكوين بارافينات تشتمل على ذرات ديوتيريوم التى سرعان ما تنطلق إلى الحالة الغازية . وتدعى هذه الإضافة بميكانيكية الإضافة المباشرة Direct Addittion Mechanism .

وتعبر المعادلات التالية عن نوعى الإضافة المذكورتين فى (أ) و (ب) :

$$R_a H\underset{*}{C} = \underset{*}{C}HR_b + \underset{*}{D} \longrightarrow R_a \underset{**}{CH} = CHDR_b + 2* \qquad (1)$$

$$\longrightarrow R_a DHC - \underset{**}{C}HR_b + 2* \qquad (2)$$

وكذلك :

$$R_a H\underset{*}{C} = \underset{*}{C}HR_b + 2\underset{*}{D} \longrightarrow R_a DHC = CHDR_b + 4* \qquad (3)$$

وتكتب هذه العلاقات أيضاً بالشكل التالى :

$$R_a H\underset{*}{C} = \underset{*}{C}HR_b + \overset{D}{\vdots} \longrightarrow R_a H\underset{*}{C} = CHDR_b + \underset{*}{D} \qquad (4)$$

$$\longrightarrow R_a DHC - \underset{*}{C}HR_b + \underset{*}{D} \qquad (5)$$

ولابد من دراسة هذه الخطوات بالنسبة لتفاعلات تبادل الاثيلين مع الديوتيريوم ، والاحتمالات المتوقعة كثيرة منها :

(١) الاحتمال الأول : ويشتمل على امكان حدوث معكوس الخطوات (1) ، (2) ، (4) ، (5) كما فى :

$$\underset{*}{C}H_2 - CH_2D + 2* \longrightarrow H + H_2\underset{*}{C}\ \underset{*}{C}HD \qquad (6)$$

$$\longrightarrow \underset{*}{D} + H_2\underset{*}{C} - \underset{*}{C}H_2 \qquad (7)$$

$$\underset{*}{C}H_2 - CH_2D + \underset{*}{D} \longrightarrow H_2\underset{*}{C} - \underset{*}{C}HD + \overset{HD}{\vdots} \qquad (8)$$

$$\longrightarrow H_2\underset{*}{C} - \underset{*}{C}H_2 + \overset{D_2}{\vdots} \qquad (9)$$

(٢) الاحتمال الثانى ، ويشتمل على تحول الجذور الممتزة نفسها إلى إيثان ديوتيرى (Deuterated Ethane) ممتز على السطح وفق العلاقة :

$$2\,\underset{*}{C}H_2 - CH_2D \longrightarrow H_2\underset{*}{C} - \underset{*}{C}H_2 + H_2DC \underset{\vdots}{-} CH_2D \qquad (10)$$

$$\longrightarrow H_2\underset{*}{C} - \underset{*}{C}HD + H_2C \underset{\vdots}{-} CH_2D \qquad (11)$$

وهذا الاحتمال صغير فى حالة تبادل الاثيلين مع الديوتيريوم .

(٣) الاحتمال الثالث : قد يحدث تفاعل بين شق الاثيل الممتز مع ذرة أو جزيئة ديوتيريوم ممتزة لتكوين الإيثان .

$$\underset{*}{C}H_2 - CH_2D + \underset{*}{D} \longrightarrow H_2DC \underset{\vdots}{-} CH_2D + 2* \qquad (12)$$

$$\underset{*}{C}H_2 - CH_2D + \overset{D_2}{\vdots} \longrightarrow H_2DC \underset{\vdots}{-} CH_2 + \underset{*}{D} \qquad (13)$$

(٤) والاحتمال الرابع : يشتمل على التفاعل :

$$\underset{*}{C}H_2 - CH_2D + H_2\underset{*}{C} - \underset{*}{C}H_2 \longrightarrow H_2\underset{*}{C} - \underset{*}{C}HD + \underset{*}{C}H_2 - CH_3$$

$$\longrightarrow H_2\underset{*}{C} - \underset{*}{C}H_2 + \underset{*}{C}H_2 - CH_2D$$

والسايكلوبروبان يعانى امتزازًا قويًا على السطوح الفلزية فى درجات الحرارة الاعتيادية . وهناك ثلاثة احتمالات لصيغة الدقيقة الممتزة على السطح :

$$C_3H_6 + 2* \longrightarrow \underset{*}{C}H \overset{CH_2}{—} CH_2 + \underset{*}{H} \qquad (x)$$

$$C_2H_6 + 2* \longrightarrow \underset{*}{C}H_2 \overset{CH_2}{—} \underset{*}{C}H_2 \qquad (y)$$

$$C_3H_6 + * \longrightarrow \underset{*}{C}_3H_6 \qquad (z)$$

والمعلومات المتوفرة تدل على حدوث الامتزاز بنسبة كبيرة وفق الصيغة (z) مع حدوث الخطوة (x) بنسبة صغيرة ، أما الخطوة (y) فإنها نادرة الحدوث . وتتفق هذه النتائج مع محدوية تفاعل التبادل الذى يحدث بين السايكلوبروبان الممتز والديوتيريوم :

$$C_3H_6 + 2^* \longrightarrow \underset{*}{C}H - CH_2 + \underset{*}{H} \quad (\text{ring: } CH_2)$$

$$D_2 + 2^* \longrightarrow 2\underset{*}{D} \qquad \underset{*}{H} + \underset{*}{D} \longrightarrow HD$$

$$\underset{*}{C}H - CH_2 + \underset{*}{D} \longrightarrow C_3H_5D \quad (\text{ring: } CH_2)$$

ثالثا - هدرجة الاستيلين والمركبات الاستيلينية :

درس امتزاز وهدرجة المركبات الاستيلينية باهتمام أقل من دراسة امتزاز وهدرجة الأوليفينات . والمعتقد أن قلة المعلومات المتوفرة عن امتزاز وهدرجة المركبات الاستيلينية ناتج عن تعقد التفاعلات المشتملة على الامتزاز والهدرجة. ووجد أن امتزاز الاستيلين على العامل الحافز النيكل يؤدى إلى تكوين الاثيلين فى عملية هدرجة ذاتية على سطح العامل الحافز . وتدل الدراسات الطيفية لامتزاز الاستيلين على العوامل الحفازة على حدوث الامتزاز الجزيئى من خلال انفتاح الرابطة باى (π) الأولى وتكوين رابطتين مع موقعين على سطح العامل الحافز فى تركيب شبيه بالاثيلين كما فى :

$$\begin{matrix} H & & H \\ & C = C & \\ * & & * \end{matrix}$$

كما وأمكن تمييز شق الاثيل على السطح فى بعض الحالات . كما وحصلت حالات تسمم على بعض السطوح نتيجة الامتزاز الشديد وتكوين بعض البقايا الكاربونية .

والمتوقع أن تكون حرارة امتزاز الاستيلين أو مشتقاته أكبر من حرارة امتزاز الأوليفين المناظر بحوالى ستة كيلو سعر للمول . وهذا الفرق فى حرارة الامتزاز يلعب دوراً فى اختلاف نواتج تفاعل الهدرجة والتبادل فى الحالتين وأن عدم التشبع للحالة الممتزة عند امتزاز الاستيلين على السطوح يساعد على حدوث تفاعل البلمرة أثناء هدرجة

الاستيلين . ويلعب شق الفنيل الممتز دوراً فى عملية البلمرة (Absorbed Vinyl Radical) .
ويمكن لهذا الشق الوجود بصيغتين : الصيغة الاعتيادية وبصيغة الشق الحر (Free Radicel state) كما فى :

$$\underset{*}{HC} = \underset{*}{CH} + \underset{*}{H} \longrightarrow \underset{*}{HC} - CH_2 \quad \text{or} \quad \overset{@}{\underset{*}{HC}} - CH_2$$

الصيغة الاعتيادية — صيغة الشق الحر

ويعتمد توافر صيغة معينة من الصيغتين على الرابطة التى ستعانى الانكسار بعد الهجوم من قبل ذرة الهيدروجين ، هل ستكون رابطة الكربون إلى ذرة السطح (ذو فلز مثلاً) أم رابطة باى . أن صيغة الشق الحر تساعد على أثارة عملية البلمرة الفنيلية (Vinyl polymerization) والتى تكون فيها جزيئيات الاستيلين الممتزة الوحدات الأولية الأحادية للبلمرة :

$$H_2\underset{*}{C} - \overset{@}{\underset{*}{CH}} + \underset{*}{HC} = \underset{*}{CH} \longrightarrow H_2\underset{*}{C} - \underset{*}{CH} - \underset{*}{CH} - \overset{@}{\underset{*}{CH}}$$

صيغة الشق الحر — استيلين ممتز

وأن :

$$H_2C - \overset{@}{\underset{*}{CH}} + \underset{*}{HC} = CH_2 \longrightarrow H_2\underset{*}{C} - \underset{*}{CH} - CH = CH_2$$

$$\longrightarrow H_2\underset{*}{C} - \underset{*}{CH} - \overset{@}{CH} - \underset{*}{CH_2}$$

رابعاً - هدرجة المركبات الأروماتية :

أن دراسات الامتزاز للمركبات الأروماتية قليلة قياساً بتلك التى تخص المركبات الأليفاتية . والمتفق عليه أن امتزاز المركبات الأروماتية على السطوح يكون مصحوباً بفقدان هذه المركبات لطاقات رنينها (Resonance Energies) . ولوحظت صيغتان لامتزاز البنزين على السطوح الفلزية كما فى :

$$C_6H_6 + 2* \longrightarrow \text{(a)}$$

$$C_6H_6 + 6* \longrightarrow \text{(b)}$$

وكان امتزاز البنزين على رقوق فلزات النيكل والبلاتين والحديد مصحوباً بإنبعاث الهيدروجين . كما ولوحظ حدوث تفاعل التبادل مع الديوتيريوم على هذه السطوح الفلزية . والامتزاز كما فى الصيغة (b) تصاحبه صعوبات تركيبية وهندسية

نظراً لحاجة الجزيئية الممتزة إلى ستة مواقع متجاورة وعلى أبعاد معينة . ولا تتوفر مثل هذه المواقع الصالحة لامتزاز البنزين وفق الصيغة (b) إلا على بعض المستويات البلورية . وتدل نتائج تفاعل التبادل بين البنزين الممتز والديوتيريوم على تكوين نواتج ديوتيرية مختلفة كما في :

الفلز	درجة الحرارة المئوية	النسبة المئوية للتراكيب					
		C_6H_5D	$C_6H_4D_2$	$C_6H_3D_3$	$C_6H_2D_4$	C_6HD_5	CD_6
Fd	29.5	61.8	17.7	7.1	3.8	3.5	6.1
Pt	43.3	77.6	13.0	2.8	2.3	2.0	2.3
Ag	373	71.2	17.0	3.5	2.1	2.5	3.7

يلاحظ فى هذه النتائج أن نواتج التبادل المشتملة على عدد كبير من ذرات الديوتيريوم قليلة . واقترحت الميكانيكية التالية لتفاعل التبادل بين البنزين الممتزة والديوتيريوم ، والميكانيكية مناظرة لتلك التى وضعت لتبادل الإيثان مع الديوتيريوم :

$$D_2 + 2^* \longrightarrow 2\underset{*}{D}$$

$$C_6H_6 + 2^* \longrightarrow \underset{*}{C_6H_5} + \underset{*}{H}$$

$$\underset{*}{C_6H_5} + \underset{*}{D} \longrightarrow C_6H_5D$$

$$C_6H_6 + ^* \longrightarrow \underset{*\,*}{C_6H_4} + \underset{*}{H}$$

$$\underset{*\,*}{C_6H_4} + \underset{*}{D} \longrightarrow \underset{*}{C_6H_4D} + 2^*$$

هدرجة الفينولات على السطوح الفلزية وفق الميكانيكية التالية :

$$C_6H_5-OH \xrightarrow{+2H_2} C_6H_9-OH \longrightarrow C_6H_{10}=O$$

أما هدرجة النفتالين على السطوح فإنها تسير وفق الميكانيكية :

$$\text{نفثالين} \xrightarrow{2H_2} \text{تترالين} \xrightarrow{3H_2} \text{ديكالين}$$

خامسًا - هدرجة المجاميع غير المشبعة :

هناك خطان لسير تفاعل هدرجة الكيتونات .

(أ) إضافة الهيدروجين إلى الرابطة المزدوجة التى تربط الكاربون بالأوكسجين والتى تؤدى إلى تكوين الكحول الثانوى .

(ب) هدرجة مجموعة الهيدروكسيل مع تكوين الهيدروكربون المناظر والماء .

وتبين المعادلات التالية تفاعل التبادل بين الكيتون الممتز والديوتيريوم على السطوح الفلزية :

$$D_2 + 2* \longrightarrow 2\underset{*}{D}$$

$$(CH_3)_2 CO + 2* \longrightarrow (CH_3)_2 \underset{*}{C} - \underset{*}{O}$$

$$(CH_3)_2 \underset{*}{C} - \underset{*}{O} + \underset{*}{D} \longrightarrow (CH_3)_2 \underset{*}{C} - OD + 2*$$

$$(CH_3)_2 \underset{*}{C} + OD \longrightarrow H_2 C = \underset{*}{C} - CH_3 + HDO$$

$$H_2 C = \underset{*}{C} - CH_3 + \underset{*}{D} \longrightarrow H_2 \underset{*}{C} - \underset{*}{C}D - CH_3$$

وهناك صعوبة فى اختزال مجموعة الكاربوكسيل (COOH -) باستعمال العوامل الحفازة . لوحظ أنه عند اختزال حامض الخليك بوحود البلاتين بدرجة 200 مئوية وضغط 290 جو يتكون مزيج من الايثانول (بنسبة 43%) واسينات الاثيل (بنسبة 30%) ومواداً أخرى . ويعزى تكون اسينات الاثيل إلى تفاعل الايثانول مع حامض الخليك غير المتفاعل . أما اختزال مجموعة النترو المرتبطة بنظام آليفاتى أو أروماتى فإنه يتم بسهولة باستعمال الهيدروجين على سطوح العوامل الحفازة كالنيكل والحديد ، وأن التفاعل باعث لكمية كبيرة من الحرارة ، ولابد من إزالة الحرارة الزائدة منعًا لارتفاع درجة الحرارة والعواقب المترتبة عليه . وينتج من اختزال مركبات النترو الأروماتية الأمينات المناظرة ، كما وأن مركبات النترو الثنائية والثلاثية تعطى أمينات ثنائية وثلاثية . كما وجرى اختزال مجموعة النترو إلى اوكزيم .

$$- CH_3 NO_2 \xrightarrow{+H_2} - CH_3 - N (OH)_2 \longrightarrow - CH = N - OH + H_2 O$$

ويتفاعل الاوكزيم مع مولين من الهيدروجين كما فى :

$$- CH = N - OH + 2 H_2 \longrightarrow - CH_2 - NH_2 + H_2 O$$

وقد يعانى الاوكزيم تفاعلات جانبية أخرى .

سادسًا - تفاعلات فيشر - ترويش :

أن الجزيئيات التى كانت تعانى الاختزال فى تفاعلات الهدرجة السابقة تعطى نواتج تشتمل على نفس العدد من ذرات الكربون باستثناء حالة هدرجة الأستيلين ومشتقاته التى اشتملت على تفاعلات بلمرة وتكوين نواتج تحتوى على ذرات كربون أكثر من المواد المتفاعلة . والموضوع الحالى يعالج نظامًا يشتمل على تفاعلات بلمرة تجرى بسهولة أكثر مما فى حالة الاستيلين . ويشتمل النظام على امتزاز الهيدروجين وآحادى أوكسيد الكربون على بعض العوامل الحفازة مكونًا موادًا على السطح لا تلبث أن تعانى تفاعلات بلمرة . ويعرف مجموع هذه التفاعلات بتفاعلات فيشر - ترويش أو بمصنوع فيشر - ترويش (Fischer-Tropsch Synthesis) ، وذلك تكريمًا لمكتشف هذه التفاعلات . والنواتج الواضحة للتفاعل المشتمل على العامل الحافز متنوعة منها الميثانول والميثان ، وقد يكون أيضًا الفورمالدهايد . والأكاسيد المستخدمة كعوامل مساعدة تساعد على تكوين الميثانول بكفاءة عالية . كما وأن تكوين الميثان يتم بكفاءة أعلى عند استخدام الفلزات كعوامل حفازة .

وتعبر المعادلات التالية عن التفاعلات المختلفة التى تحدث على سطوح العوامل الحفازة باستخدام الهيدروجين وآحادى أوكسيد الكربون . أن تكوين الهيدروكربونات المشبعة يتفق مع المعادلتين :

$$(2n + 1)\ H_2 + nCO \longrightarrow C_n H_{2n+2}\ nH_2 O$$

$$(n + 1)\ H_2 + 2\ nCO \longrightarrow C_n H_{2n+2}\ nCO_2$$

بالنسبة للاوليفينات :

$$2\ nH_2 + nCO \longrightarrow C_n H_{2n} + nH_2 O$$

$$nH_2 + 2\ nCO \longrightarrow C_n H_{2n} + nCO_2$$

أما بالنسبة لتكوين الكحولات ، فإن :

$$2\ nH_2 + nCO \longrightarrow C_n H_{(2n+1)} OH + (n - 1)H_2 O$$

$$(n + 1)H_2 + (2\ n - 1)\ CO \longrightarrow C_n H_{(2n+1)} OH + (n - 1)CO_2$$

إن كافة هذه التفاعلات طاردة للحرارة . والفلزات النشطة فى تفاعلات فيشر - ترويش هى الحديد والكوبالت والنيكل والروثيوم ، وكان النيكل أقل هذه الفلزات كفاءة . والمعتقد أن امتزاز آحادى أوكسيد الكربون والهيدروجين على سطح العامل الحافز ينتج عنه تكوين معقد السطح : $H - \underset{**}{C} - OH$

وينمو المعقد على السطح من خلال فقدان جزيئية ماء تليه هدرجة الناتج كما فى :

$$H - \underset{**}{C} - OH + H - \underset{**}{C} - OH \xrightarrow{-H_2O} H - \underset{**}{C} - \underset{**}{C} - OH$$

$$\xrightarrow{+2H} H_3C - \underset{**}{C} - OH$$

وتنمو النواتج على نفس المنوال كما فى :

$$H_3C - \underset{**}{C} - OH + H - \underset{**}{C} - OH \xrightarrow[+2H]{-H_2O} CH_3 - CH_2 - \underset{**}{C} - OH$$

ويعتقد بعض الباحثين أن المعقد الذى يشتمل على ذرتى كربون هو $H_3C-\underset{*}{C}H-OH$ وليس $H_3C - \underset{**}{C} - OH$ باعتبار أن الصيغة الجديدة تساعد على احداث تفاعل متسلسل يشتمل على تشعب السلسلة كما فى :

$$R - \underset{*}{C}H - OH + H - \underset{**}{C} - OH \xrightarrow[+2H]{-H_2O} R - \underset{*}{\overset{CH_3}{C}} - OH$$

وينتهى التفاعل المتسلسل بعملية امتزاز وهدرجة كما فى :

$$R - \underset{**}{C} - OH \longrightarrow R - CHO + 2*$$

$$\longrightarrow R - CH_2OH + 2*$$

$$R - \underset{*}{C}H - OH \longrightarrow R - CHO + \underset{*}{H}$$ أو

$$\xrightarrow{+H} R - CH_2OH$$

والالديهايد والكحول المتكونين يساعدان على تكوين أوليفينات وحوامض .. إلخ .

$$RCH_2 - \underset{*}{C}H - OH \xrightarrow[-H_2O]{2H} R - CH_2 - \underset{*}{C}H_3 \longrightarrow$$

$$R - CH = CH_2 \xrightarrow{-H}$$

$$R - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{+H}$$

سابعاً - تفكك حامض الفورميك :

يؤدى امتزاز حامض الفورميك على النيكل على مدى درجات الحرارة من 20 إلى 100 مئوية إلى تكوين أيون الفورمات على السطح ، وتشتمل الخطوة المقررة لسرعة التفاعل على تفكك أيون الفورمات . يمكن التعبير عن الامتزاز والتفكك كما يلى :

$$O = C - \underset{*}{\overset{H}{O}} + 2* \longrightarrow O = \underset{*}{C} - \underset{*}{O} + \underset{*}{H}$$

أو أن :

$$O = C - \underset{*}{\overset{H}{O^-}} + 2* \longrightarrow O = \underset{*}{C} - \underset{*}{O} + \underset{*}{H}.$$

وتتحد ذرات الهيدروجين الممتزة لتكوين الهيدروجين الجزيئى الذى يتحرر عن السطح إلى الحالة الغازية . أما ثنائى أوكسيد الكربون الممتز على السطح فإنه إما يعانى ابتزازاً من السطح أو أنه يعانى تفككاً بوجود الهيدروجين إلى آحادى أوكسيد الكربون الذى لا يلبث أن يترك السطح وينطلق إلى الحالة الغازية .

واقترح بعض الباحثين ميكانيكية أخرى لامتزاز وتفكك حامض الفورميك على فلزات مجموعة Ib وعلى بعض السبائك كما فى :

$$HCOOH + 2^* \xrightarrow{\text{بطىء}} \underset{*}{HCOO} + \underset{*}{H} \xrightarrow{\text{سريع}} CO_2 + 2\underset{*}{H}$$

أو أن :

$$HCOOH + 2^* \xrightarrow{\text{سريع}} H-\underset{*}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}-\underset{*}{O} \xrightarrow[+2^*]{\text{بطىء}} \underset{*}{O}-\underset{*}{\overset{H}{C}}-\underset{*}{O}+\underset{*}{H}$$

$$\xrightarrow{\text{سريع}} \underset{*}{O}-\underset{*}{C}=O+2\underset{*}{H}$$

ثامنا - التفاعلات التى تحدث بميكانيكية أيون الكاربونيوم :

تحدث العديد من التفاعلات العضوية بالفعل الحفزى لسطوح بعض المواد الصلبة التى تتصف بالحامضية . والمعتقد أن هذه التفاعلات تجرى بخطوات متسلسلة تشتمل على أيون الكربون الثلاثى التكافؤ المشحون بشحنة موجبة ، والذى يدعى أيون الكاربونيوم .

يتكون أيون الكاربونيوم بسهولة عند إضافة البروتون إلى الاولفين كما فى المعادلة :

$$>C=C< \; + H^+ \longrightarrow \; >CH-C^+<$$

ويضاف أيون الكاربونيوم بعد ذلك إلى جزيئة غير مشبعة لتكوين أيون كاربونيوم له وزن جزيئى أعلى ، أو أنه يعانى تفككاً لتكوين جزيئة غير مشبعة إضافة إلى أيون كاربونيوم له وزن جزيئى صغير أو بروتون ، أو أنه يعانى تفاعل أزمرة (Isomerization) من خلال انتقال ذرة الهيدروجين أو شق الالكيل أو شق الأريل . وتحدث كافة هذه التفاعلات على عوامل حفازة حامضية مثل السليكا - الألومينا . وسيتم التطرق إلى بعض العمليات التى تحدث بميكانيكية أيون الكاربونيوم .

(أ) بلمرة الأوليفينات : تتبلمر الأوليفينات بوجود حوامض الكبريتيك أو الفسفوريك أو كلوريد الألومنيوم وفق الميكانيكية التالية :

$$CH_2=\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}} + H^+ \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C^+}} + \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{CH_2=C}} \longrightarrow$$

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C^+}} \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_2}{\overset{\|}{C}}} + H^+$$

(ب) تفاعل الأيزوبيوتان مع الاثيلين في وجود العامل الحافز سليكات -الألومنيوم من خلال تفاعل متسلسل :

$$C_2H_4 + HCl + AlCl_3 \longrightarrow C_2H_5^+ \ (Al\,Cl_4)$$

ويبدأ التفاعل المتسلسل بتفاعل الاثيلين مع العامل الحافز لتكوين أيون أثيل الكاربونيوم الذى يعمل على إزالة بروتون من الايزوبيوتان لتكوين الإيثان وأيون ايزوبيوتيل الكاربونيوم :

$$C_2H_5^+ + CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{CH}} \longrightarrow C_2H_6 + CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C^+}} + CH_2=CH_2$$

$$\longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-C^+H_2$$

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-C^+CH_2 + CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{CH}} \longrightarrow$$

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-CH_3 + CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C^+}}$$

وهذا الأيون لا يلبث أن يتكون من خلال الخطوتين التاليتين واللتين تتكرران أثناء عملية التفاعل .

(جـ) تفاعل الأزمرة Isomerization :

أن الناتج من تفاعل الخطوة (ب) يمكن أن يعانى تفاعل أزمرة كما يلى :

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-C^+H_2 \longrightarrow CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C^+H-CH_3$$

$$\longrightarrow CH_3-C^+-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_3$$

ويحدث هذا فى التفاعلات المشتملة على أيون الكاربونيوم حيث تنتقل الشحنة الموجبة أثناء التفاعل من الموقع الابتدائى للكربون إلى موقع ثنائى أو ثلاثى وهكذا .

(د) التكسير بالحفز Catalytic Cracking :

تتفكك أيونات الكاربونيوم الكبيرة إلى أيونات أصغر وأوليفين وذلك بالانشطار عند موقع β بيتا إلى ذرة كربون موجبة الشحنة . ويحتاج هذا التفكك إلى انتقال الكترونى :

$$RCH_2\,CH_2\,C^+\,HCH_3 \longrightarrow RC^+\,H_2 + CH_2=CHCH_3$$

ويحدث أزمرة لأيونات الالكيل الأولية إلى أيونات الكيل ثنائية وثلاثية ، وتتحرك الشحنة الموجبة من ذرة الكربون الواقعة فى نهاية السلسلة ، وأن الانشطار عند موقع β بيتا ينتج عنه أوليفين يحتوى على الأقل على ثلاث ذرات كربون . أما الهيدروكربونات الآروماتية الألكيلية التى تحتوى على سلاسل جانبية كبيرة فإنها تتكسر بسرعة مكونة البنزين والاوليفين .

$$C_6H_5-CH_2R + H^+ \longrightarrow C_6H_6 + C^+H_2R$$

والتكسير بالحفز له أهمية صناعية كبيرة لغرض تحويل مشتقات البترول ذات الأوزان الجزيئية المعتدلة إلى نواتج لها درجة غليان منخفضة والتى تصلح للاستعمال كوقود للمكائن .

ثانيًا : كيمياء السطوح

الفصل الرابع: الإمتزاز

الإمتزاز Adsorption :

وهو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئيات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى. مثل امتزاز حامض الخليك على الفحم الحيوانى وفيه تتجمع جزيئيات الحامض على سطوح دقائق الفحم . وامتزاز الهيدروجين على بعض الفلزات كالنيكل والحديد، وكذلك تجمع غاز الهيدروجين على هيئة جزيئات وذرات على سطحى هذين الفلزين . يصحب الإمتزاز عادة نقصان فى الطاقة الحرة (Surface Free Energy, Δ G) للسطح الذى يحدث عليه كما يرافقه نقص فى الانتروبى (Δ S) لأن الجزيئيات التى تعانى الإمتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بذرات السطح ، وذلك تفقد بعض درجات حريتها قياسا بالحالة التى كانت عليها قبل الإمتزاز . ويترتب على نقص الطاقة الحرة (Δ G) والانتروبى (Δ S) فى وقت واحد نقص المحتوى الحرارى (Δ H) حسب المعادلة التى تربط الكميات الثلاث معا عند درجة حرارة معينة T :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

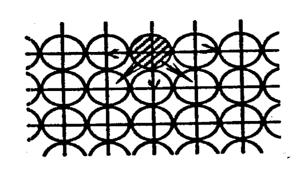
تسمى المادة التى تعانى الإمتزاز على سطح بالممتزة (Adsorbate) ، كما يسمى السطح الذى يتم عليه الإمتزاز بالماز (Adsorbent) . وقد يقتصر الإمتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز ، وتدعى الظاهرة عندئذ بالإمتزاز آحادى الجزيئية (Unimolecular Adsorption) . ويشتمل الإمتزاز أحيانا على تكوين عدة طبقات جزيئية على سطح الإمتزاز ، أى أن طبقة الإمتزاز تكون بسمك عدة جزيئيات، وتسمى العملية عندئذ بالإمتزاز متعدد الجزيئيات (Multimolecular Adsorption) .

أنواع الإمتزاز Types of Adsorption :

تعد سطوح بعض المواد خاملة فى عملية الإمتزاز بسبب التشبع الألكترونى لذراتها وذلك نتيجة للرابط التى ترتبط بها تلك الذرات مع الذرات المجاورة للمادة نفسها . يتم الإمتزاز على مثل هذه السطوح من خلال قوى التجاذب الطبيعى ، على غرار القوى المسببة لحيود الغازات الحقيقية عن القوانين المثالية ، وهى على نمط القوى التى تسبب إسالة الغازات . يسمى هذا النوع من الإمتزاز بالإمتزاز الطبيعى (Physical Sdsorotion) أو امتزاز فاندرفال (Van der Waals Adsorption) .

ويكون الإمتزاز الطبيعى شبيهًا فى طبيعته وميكانيكيته بظاهرة تكثف بخار مادة على سطح سائل نفس المادة .

هناك سطوح كثيرة تعد نشطة فى عملية الإمتزاز لإمتيازها بعدم تشبع ذراتها ألكترونيًا . وتبقى ذرات هذه السطوح غير مشبعة ألكترونيًا رغم الروابط التى تكونها مع الذرات المجاورة . ويمكن توضيح هذا النوع من السطوح بدلالة الشكل (١) حيث تمثل M ذرة الفلز ويلاحظ أن الذرات الواقعة على السطح تمتلك قوى غير مستغلة فى تكوين الروابط . والذرة ممثلة بشكل دائرة والأسهم تشير إلى ارتباطها مع الذرات المجاورة . ويميل مثل هذا السطح إلى تكوين روابط كيميائية من الذرات أو الجزيئيات التى يتم امتزازها على السطح . ويدعى هذا النوع من الإمتزاز بالإمتزاز الكيميائى (Chemisorption) . ويكثر حدوث هذا النوع من الإمتزاز على سطوح المواد الصلبة .



```
 |   |   |   |   |
-M - M - M - M - M-
 |   |   |   |   |
-M - M - M - M - M-
 |   |   |   |   |
-M - M - M - M - M-
 |   |   |   |   |
-M - M - M - M - M-
 |   |   |   |   |
-M - M - M - M - M-
```

الشكل (١)

الإمتزاز الفيزيائى لا يمتاز بأية خصوصية (Non-Specific) لأن الذرة أو الجزيئية التى تعانى امتزازًا فيزيائيًا لا ترتبط ارتباطًا كيميائيًا بذرات السطح الماز ، ولكنها تشغل مساحة معينة من السطح . وتعتمد المساحة المشغولة على حجم الذرات أو الجزيئيات الممتزة ، وتفيد معرفة عدد الذرات أو الجزيئيات الممتزة فى إيجاد المساحة الفعلية للسطح الذى يحدث عليه الإمتزاز . ولابد من القول بأن للذرة أو الجزيئية التى يتم امتزازها بصورة طبيعية على سطح ما قدرة على الحركة ضمن مساحة محددة على السطح ، وهذه القدرة هى أقل من قدرة الذرة أو الجزيئية على الحركة فى الحالة السائلة.

وتشير النتائج المعملية إلى وجود ثلاثة أنواع من الإمتزاز الكيميائى ، يرمز إليها بالحروف A و B و C . فالإمتزاز من نوع A يشتمل على ارتباط قوى للمادة الممتزة

بالسطح الماز ، ويغلب حدوثه فى درجات الحرارة المنخفضة والمعتدلة . أما النوع B فإنه يكون مشابهًا للنوع A إلا أنه يحدث عادة فى درجات الحرارة التى تزيد على 100 مئوية . أما النوع G فإنه إمتزاز كيميائى أضعف من نوعى A و B ويحدث عادة فى درجات الحرارة المنخفضة وأن الحرارة المصاحبة له تكون أكبر بقليل من حرارة الإمتزاز الفيزيائى . ويفترض فى النمط الأول تفكك الجزيئية قبل الإمتزاز ، ولذا تحتاج العملية إلى تنشيط كبير نسبيًا . أما النمط الآخر فإنه يستلزم كون الجزيئية التى تعانى إمتزاز C جزيئية متأينة جزيئيًا لوهب ألكترونات من نوع S إلى حزمة d الخالية لسطح الفلز الذى يحدث عليه الإمتزاز ، ولذا فإن تهيئة وتحضير الجزيئية للإمتزاز تتطلب تنشيطًا قليلاً .

الفرق بين الإمتزاز الفيزيائى والكيميائى :

يختلف الإمتزاز الفيزيائى فى بعض خواصه عن الإمتزاز الكيميائى ، ويمكن الاستعانة بأوجه الاختلاف هذه فى تحديد نوع الإمتزاز الذى يحدث على سطح ما تحت ظروف معينة .

١ - تعتبر قيمة حرارة الإمتزاز أحسن المعايير للتمييز بين نوعى الإمتزاز . فالروابط الكيميائية التى تتكون فى الإمتزاز الكيميائى تكون عادة أقوى من قوى التجاذب الفيزيائى ، ولذا لابد أن تكون حرارة الإمتزاز الكيميائى أكبر من حرارة الإمتزاز الفيزيائى . تقدر حرارة الإمتزاز الفيزيائى ببضعة كيلووات جول للمول الواحد من المادة الممتزة ، وهذه الكمية من الحرارة تقرب من حرارة تسييل بعض الفلزات .

٢ - نظرًا للترابط الموجود بين الإمتزاز الفيزيائى وإسالة الغاز ، فإن الإمتزاز الفيزيائى يميل إلى الحدوث فى درجات حرارة تقرب أو تقل عن درجة غليان المادة الممتزة عند الضغط المطلوب . أما الإمتزاز الكيميائى فإنه يحدث عادة فى درجات حرارة تزيد على درجة غليان المادة الممتزة .

٣ - يعتبر الامتزاز الكيميائى الخطوة الأولى فى التفاعل الكيميائى ، ولذا فإنه يحتاج إلى طاقة تنشيط ، ويسير الإمتزاز الكيميائى بسرعة محسوسة وذلك فوق درجات حرارية معينة . أما الإمتزاز الفيزيائى فإنه لا يحتاج إلى طاقة تنشيط كما هو الحال عند تكثيف بخار إلى سائل . ويحدث الإمتزاز الفيزيائى بسرعة فى درجات الحرارة التى تكون قريبة من درجة غليان الغاز الذى يعانى الإمتزاز على السطح .

ويصعب التمييز أحيانًا بين نوعى الإمتزاز على أساس السرعة وذلك لسببين :

(أ) تمتاز الكثير من السطوح بدرجة عالية من عدم التشبع ، ولذا فإنها تكون قادرة على إمتزاز المواد حتى فى درجات الحرارة المنخفضة وبسرعة كبيرة نسبيًا . وقد يتم الإمتزاز الكيميائى بسرعة كبيرة فى درجة حرارة معينة بسبب صفر قيمة طاقة التنشيط .

(ب) إذا كان السطح الماز مساميًا أو يحتوى على شعيرات دقيقة فإن نفوذ المادة الممتزة إلى داخل السطح الماز يجرى عادة بصورة بطيئة . وقد يؤدى مثل هذا النفوذ عندئذ إلى حدوث إمتزاز كيميائى على السطوح الداخلية للمسامات أو الشعيرات . وقد ينتج عن تسرب المادة إلى المسامات والشعيرات إمتزاز فيزيائى أو امتصاص (Absorption) وعلى هذا فإنه ليس من السهولة بمكان تمييز ما يحدث على السطوح الداخلية بالاستناد على معيار السرعة وحده .

٤ - الإمتزاز الكيميائى يمتاز بالخصوصية (Specifity) ، ولا يمتلك الإمتزاز الفيزيائى مثل هذه الخصوصية . فالإمتزاز الكيميائى للمادة على سطح ما يحدث فى ظروف معينة ، وقد لا يحدث الإمتزاز على سطح آخر عند نفس الظروف ، أو على نفس السطح عند تغيير الظروف المناسبة من ضغط ودرجة حرارة .

٥ - تتكون فى الإمتزاز الكيميائى طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح الماز وذلك كحد أقصى لكمية الإمتزاز . ولم تتوفر دلائل حتى الآن لحدوث إمتزاز كيميائى بما يتجاوز الطبقة الواحدة . أما الإمتزاز الفيزيائى فأنه قد يتعدى الطبقة الواحدة وذلك عند الظروف المناسبة من ضغط ودرجة وحرارة .

الإمتزاز الموقعى والإمتزاز غير الموقعى :

تتأرجح الطاقة الكامنة على أى سطح بتغير المواقع عليه ، وعندما تكون تغيرات الطاقة محسوسة ، فإن النقاط الصغرى للطاقة الكامنة تعبر عن مواقع الإمتزاز (Adsorption Sites) . ويعرف الإمتزاز الذى يحدث على مثل هذه المواقع بالإمتزاز الموقعى (Localized Adsorption) وعندما تكون تغيرات الطاقة على السطح صغيرة وغير محسوسة فإن السطح يعتبر عندئذ خاليًا من مواقع الإمتزاز ، ويسمى الإمتزاز على مثل هذا السطح بالإمتزاز غير الموقعى (Non-Localized Adsorption) .

والإمتزاز الكيميائى يكون موقعيًا (Localized) لأنه يتم على مواقع الإمتزاز التى تتصف بالطاقة الكامنة الصغرى . ويمتد تصنيف السطوح إلى متجانسة وغير متجانسة على طبيعة تغيرات الطاقة على السطح . فإذا كان فرق الطاقة بين أى موقعين على السطح مقدارًا ثابتًا ، وكانت مواقع الإمتزاز عند نفس المستوى من الطاقة الكامنة فإن السطح الناتج يكون منتظمًا (Uniform) أو متجانسًا (Homogeneous) . وعندما تتصف تغيرات الطاقة الكامنة بعدم الانتظام بسبب وقوع مواقع الإمتزاز عند مستويات متباينة من الطاقة ، فإن السطح الناتج يكون عندئذ غير منتظم (Non-Uniform) أو غير متجانس (Heterogeneous) . والسطوح المتجانسة تختلف فى خواصها ودورها الحفزى فى التفاعلات عن السطوح غير المتجانسة . والذى نلمسه فى الواقع هو أن جميع السطوح الصلبة متعددة البلورات تكون غير متجانسة ولكن بدرجات متفاوتة . وقد تعبر سطوح البلورات الاحادية حالات قريبة من السطوح المتجانسة . والدقيقة الممتزة على سطح فى الإمتزاز غير الموقعى لا تجابه حاجز الطاقة (Energy Barrier) عند الانتقال من نقطة إلى أخرى على السطح ، إذ أن طاقتها الحرارية تكفى لتحريكها على السطح . والدقيقة الممتزة على سطح فى الإمتزاز الموقعى تجابه حاجز طاقة ، ولن يكون بمقدورها الحركة إلا إذا امتلكت الدقيقة طاقة تزيد على حاجز الطاقة. وتقتصر انتقالية (Mobility) الدقيقة فى الإمتزاز الكيميائى على قفزات من موقع إلى آخر على السطح ، وتتطلب كل قفزة طاقة تنشيط ، وتكون هذه الطاقة ثابتة بالنسبة للسطح المتجانس ومتغيرة فى حالة السطح غير المتجانس .

الإمتصاص Absorption :

عندما يلتقى طوران مختلفان لمادتين معًا فإن أحد الطورين يعانى إمتزازًا على الآخر . وقد يترتب على التقاء الطورين انتشار أحدهما فى الآخر ، وتسمى هذه الظاهرة بالامتصاص (Absorption) . وعندما يكون انتشار أحد الطورين فى الآخر متجانسًا يتكون محلول (Solution) لإحدى المادتين فى الأخرى . وتتضح هذه الظاهرة عندما يكون الطور الذى يتم فيه الانتشار سائلاً .

أنواع الإمتصاص :

النوع الأول : ويشتمل على انتشار وإمتزاز أحد الطورين فى الشعيرات الدقيقة للطور الآخر ، ولا يتطلب هذا النوع من الإمتصاص طاقة تنشيط . ويتحول هذا النوع فى نهاية الأمر إلى امتصاص من النوع الثانى .

النوع الثانى : وهو انتشار دقائق مادة ، وبصورة خاصة انتشار جزيئيات غاز ، فى مادة صلبة بلورية من خلال فواصل الحبيبات البلورية وتحتاج هذه العملية (Crystal Grain Boundaries) إلى طاقة تنشيط .

النوع الثالث : الذى يشتمل على اختراق غاز للهيكل البلورى لمادة صلبة والوصول إلى الفراغات الموجودة بين الذرات المكونة للهيكل البلورى . وتؤدى هذه العملية إلى انتشار الغاز بشكل جزيئيات أو ذرات فى الفراغات البينية للهيكل البلورى ، ويكون الانتشار متجانساً وينتج منه محلول حقيقى للغاز فى المادة الصلبة .

ويتوقف نوع الإمتصاص الذى يحدث عند ظروف معينة على طبيعة المواد التى يشتمل عليها الامتصاص والنوعان الثانى والثالث يحدثان فى الفلزات التى لا تكون مساماتها دقيقة . ويشتهر الكربون الصلب بالنوعين الأول والثانى من الامتصاص وتعتمد كمية الإمتصاص التى تحدث فى مادة صلبة على طبيعة المادة . والمساحيق الصلبة تكون مسامية وتمتاز بحجم كبير قياساً إلى كتلتها . ولذا فإنها قادرة على إمتصاص كميات محسوسة من المواد . والأغشية الفلزية الرقيقة المحضرة بالتبخير والتكثيف على الزجاج أو الفلز لها مساحة سطحية كبيرة قياساً بكتلتها ، وبالنظر لعدم وجود مسامات فى مثل هذه الأغشية الفلزية فإنها تكون أقل قدرة على امتصاص المواد . ويجرى الإمتصاص فى درجات الحرارة العادية ببطء . وتزداد سرعة الإمتصاص بزيادة درجة الحرارة .

الفرق بين الإمتصاص والإمتزاز :

١ - الإمتصاص فى مادة صلبة والذى ينتج عنه تكوين محلول حقيقى يكون عادة مصحوباً بإمتصاص حرارة ، وبهذا يتميز الإمتصاص عن الإمتزاز الذى يكون عادة مصحوباً بإنبعاث حرارة .

٢ - عندما تكون كمية المادة المنتشرة فى مادة أخرى صغيرة ، أى عندما يكون تركيز المادة المنتشرة فى المادة الثانية قريباً من الصفر ، فإن كمية الغاز الممتص تتناسب

طرديًا مع الجذر التربيعي لزمن الإمتصاص . وتنطبق هذه العلاقة على حالات الإمتزاز البطيء في ظروف خاصة .

٣ - الإمتزاز البطيء لمادة على سطح مادة أخرى يسير بسرعة تتوقف على اصطدامات جزيئات المادة التي تعاني الإمتزاز بالسطح ، وعندما تكون المادة الممتزة غازية فإن سرعة الإمتزاز البطيء تتناسب طرديًا مع ضغط الغاز . أما سرعة الإمتصاص الذى يؤدى إلى تكوين محلول فإنها تتقرر بدلالة تركيز المادة الممتزة على السطح بإعتبار أن الإمتزاز خطوة وسطية في عملية الإمتصاص . والمعروف أن تركيز المادة الممتزة لا يتوقف بالضرورة على ضغط المادة التي لم تبلغ بعد حالة الإمتزاز .

٤ - يكون امتصاص الغازات البسيطة كالهيدروجين مصحوبًا بتفكك جزيئيات الغاز إلى ذرات وتحتل الذرات الناتجة المواقع البينية للهيكل البلورى للمادة الصلبة التي تمتص الغاز . وتتناسب كمية الغاز الذى يعاني الإمتصاص عند الإتزان مع الجذر التربيعي لضغط الغاز ، وهذه العلاقة نادرًا ما تصدق على الإمتزاز وتحتل الذرات الناتجة المواقع البينية للهيكل البلورى للمادة الصلبة التي تمتص الغاز .

٥ - تخضع ألنوع خاصة من الانتشار لقانون فك (Fick's law) ، ولذا فالعملية لا تتطلب طاقة تنشيط . وتتناسب سرعة الانتشار مع الجذر التربيعي لدرجة الحرارة المطلقة . أما الإمتزاز البطيء فإنه يحتاج إلى طاقة تنشيط ، وتتغير سرعة هذا النوع من الإمتزاز أسيًا مع درجة الحرارة المطلقة .

٦ - عندما يؤدى امتصاص غاز في مادة صلبة إلى تكوين مركب فإن عملية الامتصاص تستهلك كمية كبيرة من الغاز ، وهذه الكمية تزيد كثيرًا على الكمية التي يمكن إمتزازها من قبل المادة الصلبة عند نفس الظروف . فالهيدروجين يعاني امتصاصًا في فلزات البلاديوم والزركونيوم والتيتانيوم مع تكوين هيدريدات هذه الفلزات ، ولذا فإن كمية الإمتصاص تكون محسوسة .

طاقات الإمتزاز Energies of Adsorption :

هناك قوى متعددة مسئولة عن التفاعل والارتباط بين الدقيقة الممتزة والسطح الماز، وهذه القوى شبيهة إلى حد كبير بالقوى التي تجمع ذرتين أو جزيئيتين معًا . والاختلاف الرئيسي في الحالتين هو أن ذرة السطح ليست حرة لكونها موجودة ضمن الهيكل البلورى للسطح ، فهي مرتبطة بالذرات المحيطة بها ، ولذا فإنها لا تفقد هذه

الارتباطات عند اتصالها بالذرة أو الجزيئية الممتزة . وهذه القوى هى كما يلى :

١ - قوى التشتت (Dispersion Forces) التى تنشأ فى كثافة السحب الألكترونية للذرتين المرتبطتين معًا وما تنتج عنها من تغيرات الشحنة والتى تؤدى إلى إحداث رنين (Resonance) ينتج عنه تجاذب الذرتين معًا .

٢ - قوى التداخل (Overlap) والتنافر (Repulsion) وتظهر هذه القوى عندما تقترب ذرتان من بعضهما حتى تتداخل مداراتها وتتكون رابطة بين الذرتين ، وتنشأ قوة التنافر بين الذرتين المترابطتين فى حالة تناقص المسافة أكثر من الحد الذى بلغتها الرابطة المتكونة .

أن نوعى القوى المذكورتين أعلاه مسئولتان عن الترابط بين الدقائق الممتزة والسطح الماز إذا كانت الدقائق أو السطح غير قطبية (Non-Polar) . أما إذا تميزت بالقطبية فإن قوى أخرى بجانب تلك المذكورة آنفًا ستظهر فى تأثير الترابط ، وهذه القوى الإضافية هى :

٣ - تفاعل الثنائيات القطبية (Dipole Interaction) وتظهر هذه القوى إضافة إلى القوى السابقة عند إمتزاز دقيقة قطبية على سطح غير قطبى أو سطح قطبى ، وكذلك عند إمتزاز دقيقة غير قطبية على سطح قطبى . فالسطح القطبى يحدث عزمًا كهربائيًا فى الجزيئية غير القطبية التى تعانى الإمتزاز على السطح .

٤ - القوى الناجمة عن تفاعل الذرات أو الجزيئيات الممتزة نفسها . وتظهر هذه القوى عند ازدياد تغطية السطح بالدقائق الممتزة حيث تتجاوز الدقائق ويزداد اقتراب بعضها عن البعض الآخر .

حركيات الإمتزاز والإبتزاز Kinetics of Adsorption & Desorotion :

تفيد دراسة حركيات الإمتزاز والإبتزاز (Desorption) فى معرفة حالة الارتباط الخاصة بالدقائق الممتزة على السطح ، والفائدة هذه تبرر إجراء الدراسات الكثيرة الخاصة بحركيات الإمتزاز والإبتزاز لأنظمة الإمتزاز المختلفة .

واستنادًا إلى النظرية الحركية للغازات فإنه يمكن التعبير عن سرعة اصطدام جزيئيات غاز بسطح عند ضغط p بدلالة عدد الجزيئيات n المصطدمة بسنتيمتر مربع واحد من السطح فى الثانية الواحدة ($\frac{dn}{dt}$) حيث m تمثل كتلة الجزيئية الواحدة من الغاز :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{p}{(2\pi m k T)^{\frac{1}{2}}} \qquad (1)$$

بافتراض أن s يمثل احتمالية الإلتزاق (Sticking Probability) وهو احتمال أن الجزيئية المصطدمة بالسطح تعانى امتزازًا عليه وتؤثر احتمالية الإلتزاق هذه على سرعة الإمتزاز (r_a) كما فى :

$$r_a = s \frac{p}{(2\pi m k T)^{\frac{1}{2}}} \qquad (2)$$

وتتأثر احتمالية الرلتزاق بعدة عوامل هى :

١ - إذا كانت عملية الإمتزاز تحتاج إلى طاقة تنشيط فإن الجزيئات التى تعانى الإمتزاز تقتصر على تلك التى تمتلك طاقة التنشيط .

٢ - تعيق بعض صيغ وتراكيب المعقد المنشط حدوث الإمتزاز على السطح رغم توفر طاقة التنشيط اللازمة للإمتزاز . وهذا يعنى أن تراكيبًا معينة فقط تكون مناسبة لبلوغ حالة الإمتزاز .

٣ - تكون للجزيئية التى تصل إلى السطح طاقة حركية ، وبالمقابل فإن إمتزازها يكون مصحوبًا بإنبعاث حرارة . لهذه الأسباب فإن الإمتزاز يتم فقط إذا أمكن التخلص من الطاقة الزائدة بسرعة كافية ، وبخلافه فإن الجزيئية تنقلع ثانيةً من السطح وتعود إلى الحالة الغازية .

٤ - تكتسب احتمالية الإلتزاق (s) قيمًا مختلفة على السطح غير المتجانس تبعًا لاختلاف مواقع الإمتزاز عليه .

٥ - لابد للجزيئية المصطدمة بالسطح أن تجد موقعًا ملائمًا ليتم إمتزازها عليه . وينطبق هذا بصورة خاصة على الإمتزاز الكيميائى حيث تحتاج العملية إلى مثل هذه المواقع ، والمواقع المعنية هنا هى تلك التى تكون غير مشغولة بالإمتزاز والتى لها القدرة على إمتزاز الدقائق عليها .

ويعبر عن احتمالية الإلتزاق (s) بالنسبة للأمتزاز الذى يحتاج إلى طاقة تنشيط وفق المعادلة :

$$s = \sigma(\theta)\, f(\theta) \exp[-\Delta E(\theta) / RT] \qquad (3)$$

حيث $\Delta E(\theta)$ يمثل طاقة التنشيط ويمكن أن تكتب بشكل E و $f(\theta)$ جزء السطح المناسب للإمتزاز و $\sigma(\theta)$ يمثل معامل التكثيف (Condnsation Coefficient) .
وتعتمد جميع هذه المقادير على مقدار تغطية السطح (θ) ، ولذا تكون سرعة الإمتزاز:

$$r_a = \frac{p}{(2\,\pi\, m\, k\, T)^{\frac{1}{2}}}\ \sigma(\theta)\, f(\theta)\, \exp[-E/RT] \qquad (4)$$

وإذا حدث إمتزاز الجزيئية على موقع واحد فإن السطح الخالى يتناسب مع (1-θ) بإعتبار أن الجزء المغطى من السطح هو θ وعليه يكون احتمال إمتزاز الجزيئية على السطح متناسباً مع (1-θ) ، أى أن :

$$r_a = f(\theta)\ \alpha\ (1-\theta) \qquad (5)$$

وقد تعانى الجزيئية الممتزة تفككاً عند السطح بحيث تشغل الدقائق الناتجة من التفكك موقعين على السطح ، وعندئذ يكون احتمال إمتزاز الدقائق الممتزة على المواقع الخالية :

$$r_a = f(\theta)\ \alpha\ (1-\theta)^2 \qquad (6)$$

وتبنى المعادلة الأخيرة بافتراض أن الجزيئية الممتزة تستطيع الحركة على السطح حتى تجد موقعين متجاورين خاليين حيث يتم إمتزاز الدقيقتين الناتجتين من التفكك عليهما . أما إذا كانت الجزيئية التى تعانى الإمتزاز غير قادرة على الحركة على السطح ، فإن :

$$f(\theta)\ \alpha\ \frac{z}{z-\theta}\ (1-\theta)^2 \qquad (7)$$

حيث z تعبر عن عدد المواقع المجاورة لأى موقع خال على السطح .

وتعتمد قيمة E فى المعادلة (4) على مدى التغطية (θ) . وتتغير قيمة E خطياً مع θ بالنسبة للسطوح المتجانسة وفق المعادلة :

$$E = E_o + a\,\theta \qquad (8)$$

ولابد من تكامل المقدار الأخير على مدى توزيع طاقات التنشيط على السطح بالنسبة للسطوح غير متجانسة . ويصعب حساب معامل التكثيف σ نظرياً ، إلا أن محاولات جرت لحساب قيمته فى ضوء نظرية المعقد المنشط . واستناداً على هذه النظرية فإن الجزيئية الحرة (A) التى تعانى الإمتزاز على سطح (s) لابد أن تكون معقداً منشطاً (Activated Complex) مثل $(AS)^*$ قبل أن تتحول إلى جزيئية ممتزة على السطح . ويفهم من هذا أن الجزيئية الحرة لابد لها أن تجتاز حاجزاً من الطاقة ارتفاعه ΔE . وتكون جزيئيات المعقد المنشط فى حالة إتزان مع المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل ، والمواد المتفاعلة هنا تتمثل فى جزيئيات المادة (A) فى الحالة الغازية . وفى مواقع الإمتزاز الخالية (S) التى تصلح للإمتزاز عليها . أما ناتج التفاعل

فإنه يتمثل بالجزيئية الممتزة . وعليه يمكن التعبير عن عملية الإمتزاز فى ضوء نظرية المعقد المنشط كما فى :

$$A + S \rightleftharpoons (AS)^*$$

فتكون سرعة الإمتزاز (r_a) كما فى :

$$r_a = k^* \quad C_A \quad C_s \qquad (9)$$

والتى تتمثل بسرعة تكوين المعقد النشط بإعتبارها الخطوة المقررة فى عملية الإمتزاز ، وعلى فرض تكوين طبقة ممتزة غير قادرة على الحركة . ويعبر المقدار k^* عن ثابت السرعة النوعى للتفاعل المؤدى إلى تكوين المعقد المنشط ، ويعبر عنه بـ :

$$k^* = \frac{kT}{h} \; \frac{f_{(AS)}^*}{f_A \quad f_B} \quad \exp(-E/RT) \qquad (10)$$

حيث k هو ثابت بولتزمان و h ثابت بلانك (Plank's Constant) و f عن دالة التجزئة (Partition Function) لجزيئية قياساً بحالة الأساس (Ground State) .

وتكون سرعة الإمتزاز :

$$\sigma \quad k^* = C_A \; C_s \; \frac{kT}{h} \; \frac{f_{(AS)}^*}{f_A \quad f_B} \quad \exp(-E/RT) \qquad (11)$$

ويتضح معنى معامل التكثيف (θ) σ عندمقارنة المعادلة (3) بالمعادلةالأخيرة (11) ، كما ويلاحظ من المقارنة أن دالة التجزئة للمعقد المنشط $f_{(AS)}^*$ تعبر عن خواص نوعية للمعقد المنشط والتى تتمثل بحرياته الاهتزازية والدورانية . وقد أهملت الحرية الإنتقالية من المعقد المنشط بالافتراض ، عند وضع المعادلة (8) أن طبقة الإمتزاز غير قادرة على الحركة . ويلاحظ من المعادلة (11) أن سرعة الإمتزاز تكون كبيرة إذا كانت قريبة من الصفر ، وأن الإمتزاز يعتمد عندئذ على السرعة التى تنقل بها الجزيئيات فى الحالة الغازية . أما طاقة تنشيط الإمتزاز (Desorption) فإنها تساوى طاقة الإمتزاز الكيميائى E_c أو طاقة الإمتزاز الطبيعى Ep وذلك فى حالة الإمتزاز غير المنشط . أما فى حالة الإمتزاز المنشط لهذا تساوى $E_c + \Delta E$. وتعتمد سرعة الإمتزاز r_d على تركيز الدقائق المرتبطة بالسطح ، أى تتناسب مع مدى التغطية θ ، وبصورة أدق مع $f(\theta)$ ، وعليه تكون :

$$r_d = \delta(\theta) \, f'(\theta) \exp(\Delta E'(\theta)/RT) \qquad (12)$$

ويسمى المقدار $\delta(\theta)$ بمعامل الإمتزاز Desorption Coefficient . ويمكن كتابة طاقة تنشيط الإمتزاز بشكل `E .

قياسات الإمتزاز والإبتزاز والإمتصاص :

تهدف دراسات الإمتزاز إلى معرفة مدى التفاعل والارتباط الذى يحدث بين مادة وسطح معين . والدراسات الحديثة تركز على دراسة إمتزاز الغازات والأبخرة بصورة خاصة ، أما إمتزاز السوائل والمواد الصلبة على السطوح فإنه يلقى اهتمامًا أقل . والسطوح المستعملة فى قياسات الإمتزاز لابد أن تكون نظيفة ونقية وخالية من طبقات الأوكسجين والمواد الأخرى . إن أى سطح متعرض للجو يكون عادة مغطى بكمية قليلة أو كبيرة من الأوكسجين ، بالإضافة إلى المواد الأخرى . ولابد من تخليص السطح من الأوكسجين والمواد الغريبة الأخرى قبل البدء بقياسات الإمتزاز . ويمكن الحصول على السطوح النقية ، وكذلك الاحتفاظ بها فى أجهزة تفرغ إلى ضغوط منخفضة جداً . وللتعرف على أهمية الفراغ الجزئى بالنسبة لدراسات الإمتزاز يستعان بالمعادلة (1) :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{p}{(2\pi m k T)^{\frac{1}{2}}} \qquad (13)$$

التى تعبر عن عدد جزيئيات الغاز (أو الهواء) التى تصطدم بواحد سنتيمتر مربع من سطح فى الثانية الواحدة فى درجة الحرارة المطلقة (T) . ولما كانت احتمالية التزاق (S) الأوكسجين بالسطوح تكون عمومًا فى حدود الواحد الصحيح ، إذن فإن السطح المعنى سيغطى بطبقة واحدة من الأوكسجين خلال ثانية واحدة فقط . ولذا كان تقليل الضغط الذى يتعرض له السطح عاملاً مهمًا للحفاظ على نقاوته لفترة طويلة نسبيًا . ويصل الضغط فى أجهزة الإمتزاز المستعملة فى يومنا هذا إلى حوالى 10^{-10} تور.

وتصنع أجهزة التفريغ إما من الحديد المقاوم للصدأ (Stainless Steel) أو من الزجاج ، ولغرض تخليصها من الغازات والأبخرة الممتزة والذائبة فيها تسخن الأولى إلى حوالى 25C° مئوية والثانية إلى حوالى 400° مئوية . والأجهزة الزجاجية أكثر شيوعًا واستعمالاً بالنظر لإمكان تخليصها من الغازات الذائبة فيه بسهولة وسرعة أكبر ، إضافة إلى كون الزجاج أقل ميلاً للتفاعل مع المواد قياسًا بالفلزات والمعادن .

تستعمل المضخات للحصول على الضغوط المنخفضة . وهناك أنواع مختلفة من هذه المضخات منها الميكانيكية الدوارة (Rotary Mechanical Pump) ومضخات التنافذ (Diffusion Pumps) التى تعبأ إما بالزئبق أو بزيت مناسب لتقوم بمهامها عند التسخين ، ومضخات الإقتناص (Getter Pumps) التى تستعمل مواداً لها القدرة العالية على الإمتزاز لغرض تنظيف الجهاز مما يحتوى من الغازات والأبخرة . وتستعمل فى يومنا هذا مضخات اقتناص أيونية (Ion Getter Pump) التى تقوم بمهمتها من خلال تأين الجزيئيات الغازية واصطياد الأيونات الناتجة . وهناك نوع اخر من المضخات جرى استعماله مؤخراً ويسمى بمضخات التيتانيوم المتسامى (Titanium Sublimation Pumps) . ويفيد هذا النوع من المضخات فى بلوغ الضغوط التى تصل إلى 4×10^{-11} تور .

ويقاس ضغط الغاز فى جهاز الإمتزاز أو الإبتزاز أو الامتصاص بواسطة مقياس الضغط (Pressure Gauge) ، وهناك أنواع مختلفة من مقاييس الضغط منها المانومترات ومقياس الفراغ الستاتيكى (Vacustat Gauege) ومقياس ماكلاود (Mcleod Gauge) . والمانومترات تقيس ضغوطًا تتراوح من الضغط الجوى ولحد تور. أنا الضغوط التى تقل عن تور ولغاية 10^{-6} تور فيمكن قياسها بواسطة مقياس الفراغ الستاتيكى أو مقياس ماكلاود . وتعمل هذه الأنواع من المقاييس وفق قانون بويل . وهناك أنوع أخرى من مقاييس الضغط منها مقياس بيرانى (Pirani Gauge) الذى يقيس الضغوط الغازية التى تتراوح بين 10^{-4} تور وعدة تورات وهو مقياس غير مباشر إذ يعتمد فى عمله على تغيير مقاومة سلك ساخن نتيجة لاصطدام جزيئيات الغاز به ، إذ يتوقف مقدار الحرارة المفقودة من السلك ، وبالتالى مقدار التغير فى مقاومة السلك ، على عدد جزيئيات الغاز ، أو ضغط الغاز ، فى الجهاز ، وعندما يراد قياس الضغوط المنخفضة جداً فإنه يستعان بمقياس التأين (Ionization Gauge) الذى تصل حدود قياساته إلى 10^{-11} تور . ويعتمد هذا المقياس فى عمله على تأين جزيئيات الغاز الموجود فى الجهاز بواسطة تيار من الإلكترونات المنبعثة من سلك ساخن ومن ثم قياس تيار الأيونات المتولدة. فالمقاييس الثلاثة الأولى تتأثر فقط بالغازات الحقيقية . أما المقياسين الأخيرين فإنهما يتأثران بالغازات الحقيقية وغير الحقيقية .

ويجرى نقل الغاز أو البخار من موقع إلى آخر فى جهاز التفريغ من خلال فتح وغلق الصنابير (Taps) التى يشتمل عليها الجهاز ، أو من خلال رفع أو خفض مستوى

الزئبق فى الفواصل الزئبقية (Mercury Cut - offs) الموجودة فى جهاز التفريغ . ويفضل عدم استعمال الصنابير التى تعمل بالشحم (Grease Taps) وذلك تفاديًا لأبخرة الشحم المستعمل فى تدهين الصنابير والتى تتسرب إلى داخل جهاز التفريغ وتسبب تلوث سطح الإمتزاز بالإضافة إلى تلوث الجهاز نفسه . والصنبور الشحمى يسمح فى كثير من الأحيان بتسرب الهواء من خلاله إلى داخل جهاز التفريغ . ويصعب الحصول على الضغوط المنخفضة والاحتفاظ بها عند استعمال الصنابر الشحمية فى أجهزة التفريغ . أما الفواصل الزئبقية فإنها أكثر شيوعًا من الصنابير ، إلا أن هناك خطر بخار الزئبق الذى يتسرب إلى سطح الإمتزاز ويسبب أنواعًا من المشاكل أثناء القياسات ويمكن التقليل من التأثير الضار للزئبق من خلال استعمال المصايد (Traps) . والمصيدة هنا تمثل جزءًا صغيرًا من الجهاز يمكن تبريده إلى درجة حرارة منخفضة بحيث يتسنى تكثيف بخار الزئبق فيه ومنع وصول البخار إلى سطح الإمتزاز . وتستعمل الصمامات المغناطيسية (Magnetic Valves) فى أجهزة التفريغ التى يراد بها بلوغ الضغوط المنخفضة ، ويمكن تسخين هذه الصمامات مع جهاز التفريغ قبل إجراء القياسات لغرض إبعاد الغازات الذائبة فى الجهاز وفى الصمامات .

وتكون السطوح المستعملة فى تجارب الإمتزاز على أنواع :

١ - **المساحيق الصلبة :** وتمتاز المساحيق عادة بالمسامية وبالمساحة السطحية العالية بحيث يتسنى لها إمتزاز كميات كبيرة من المواد . والمشكلة الكبيرة مع المساحيق الصلبة تكمن فى صعوبة تنقيتها وتنظيفها من الأكاسيد والشوائب قبل استعمالها فى تجارب الإمتزاز أو الإمتصاص . يوضع المسحوق عادة فى إناء التفاعل ويجرى تنظيفه بالتفريغ لساعات طويلة . وقد يستعان بالتسخين إذا لم يكن التفريغ وحده كافيًا لإزالة الأكاسيد والشوائب . وقد تدعو الحاجة إلى إمرار تيار من غاز الهيدروجين فى المسحوق أثناء عملية التفريغ وذلك لإزالة الأكاسيد على هيئة بخار الماء الذى يتم طرده بالتفريغ ويجرى أحيانًا قصف السطح الملوث بأيونات غاز خامل ، وتساعد هذه العملية على إزالة الأكاسيد القوية من سطح المسحوق .

٢ - **الأشرطة أو الأسلاك الفلزية أو المعدنية :** وتكون المساحة السطحية لهذه المواد صغيرة ، وأن ما يحدث من الإمتزاز على مثل هذه السطوح يكون نسبيًا

قليل . وتمتاز الأشرطة والأسلاك بسهولة تنقيتها وتنظيفها من خلال تسخينها الكهربائى فى جهاز التفريغ ، حيث يمكن رفع درجة حرارة الأشرطة والأسلاك الفلزية والمعدنية إلى درجات حرارية تقل قليلاً عن درجات انصهارها بحيث يتسنى تخليص الجزء الأكبر من الغازات الممتزة عليها أو الذائبة فيها . وقد يكون السلك على هيئة بلورة منفردة (Single Crystal) أو تلحم به البلورة المنفردة ، وبذا يمكن دراسة ظاهرة الإمتزاز على المستويات البلورية المحددة لمثل هذه البلورة .

٣ - **الرقــوق الفلزية** (Metal Films) : يحضـر السطح الفلزى لأغراض الإمتزاز بطريقة التبخير والتكثيف اللاحق للبخار الناتج . إذ يبخر سلك فلزى بإمرار تيار كهربائى مناسب فيه ، ثم يكثف البخار الناتج على سطح أناء التفاعل وذلك بغمر الأناء فى سائل النتروجين(-195.6 °C) أو سائل الأوكسجين (-183 °C) أو أى سائل آخر مناسب ، فيتكون غشاء فلزى رقيق يبلغ سمكه حوالى 10^{-4} سنتيمتر . وتتخذ الإجراءات اللازمة للأبقاء على ضغط منخفض (10^{-8} تور أو أقل) أثناء التبخير والتكثيف .ولابد من تخليص السلك المستعمل للتبخير من الغازات الذائبة فيه بالتفريغ والتسخين وذلك قبل البدء بالتبخير . وتمتاز هذه الطريقة بكونها وسيلة مهمة لتحضير سطح فلزى بصورة نقية وتبلغ مساحته الفعلية مئات أو آلاف المرات بقدر مساحته الظاهرة .

والرق الفلزى أو المعدنى المحضر كما سبق شرحه لا يكون مستقراً بالنظر لاحتوائه على العيوب البلورية (Crystal Defects) بكميات كبيرة ، ولذا تتغير مساحة الرق مع الزمن ودرجة الحرارة . ولما كان ثبات الرق مهماً لتقدير كمية الإمتزاز، فإنه يلزم تسخين الرق الفلزى عقب تحضيره إلى درجة حرارة أعلى من تلك التى يتم الوصول إليها فى التجربة . وتساعد الحرارة على استقرار الرق والإبقاء على مساحته السطحية، وتسمى هذه العملية اللازمة للانكماش والاستقرار بالتلبد (Sintering) .

تتطلب دراسات الإمتزاز معرفة المساحة السطحية للسطح المستعمل فى الإمتزاز وذلك لمعرفة مقدار ما يتغطى من السطح فى عملية الإمتزاز أو الإمتصاص . وهناك طرق مختلفة لإيجاد المساحة السطحية الفعلية للمواد الصلبة ولعل أسهلها وأكثرها عملياً هى طريقة الإمتزاز الطبيعى للغازات الخاملة . حيث أن لذرة الغاز الخامل مساحة مقطع معلومة ، وأن من معرفة عدد ذرات الغاز التى تعانى الإمتزاز على سطح صلب

يمكن تقدير مساحة السطح بدقة مناسبة . ويطرد الغاز الخامل بعد ذلك بالتفريغ تمهيداً لاستعمال السطح فى تجربة الإمتزاز أو الإمتصاص . ويعامل السطح المراد قياس مساحته ، عملياً بغاز الكربتون فى درجة غليان سائل النتروجين (-195°C) ، حيث يعانى الغاز امتزازاً طبيعياً على سطح المادة ، ويمكن معرفة حجم الغاز الممتز ومنه تعرف مساحة السطح . ويستعمل غاز الزينون إذا كانت مساحة السطح صغيرة ويستعمل النتروجين والغازات الأخرى بالنسبة للمساحات الكبيرة .

وهناك طرق مختلفة لقياس كمية الإمتزاز :

(أ) **الطريقة الحجمية :** وتعتمد على قياس تناقص ضغط الغاز نتيجة للإمتزاز ، أو من تزايد ضغط الغاز عقب الإبتزاز من السطح المغطى بالغاز الممتز ، أو من تغير الضغط فى أنظمة الإنسياب (Flow Systems) .

(ب) **الطريقة الوزنية :** ويجرى فيها قياس التغير فى وزن السطح عقب الإبتزاز باستعمال أجهزة تفريغ تشتمل على موازين تتأثر بـ(10^{-18}) جم من المادة الممتزة .

(جـ) **الطرق الفيزيائية :** ويتم فيها قياس تغيرات الخواص الفيزيائية لسطح الإمتزاز مع كمية الإمتزاز الذى يتم عليه . ومن أهم الطرق الفيزيائية قياس التوصيل الكهربائى وقياس القدرة الكهروحرارية أو قياس القدرة على التمغنط .

ويتم معرفة كمية الإمتزاز بالسماح للغاز من خزان له حجم معلوم بالتمدد إلى الأجزاء الأخرى فى الجهاز والوصول إلى سطح الإمتزاز . ويتم التعرف على مقدار الإمتزاز بدلالة تغير الضغط والحجوم التى يتمدد خلالها ولابد من التأكد أن الغاز لا يعانى امتزازاً أو امتصاصاً على جدران جهاز الإمتزاز . وعندما تكون الأجزاء المختلفة للجهاز بدرجات حرارية متفاوتة فإنه لابد عندئذ معرفة تأثير الإنسياب الجزيئى الحرارى (Thermomlecular flom Effect) .

وعندما يكون سطح الإمتزاز على شكل شريط أو سلك فلزى فإنه يستعان بطريقة الإبتزاز لمعرفة كمية الإمتزاز . إذ أنه وعقب حصول الإتزان فى الجهاز يسخن الشريط أو السلك بشكل مفاجىء إلى درجة حرارية عالية بحيث يتم ابتزاز جميع الجزيئات الغازية الممتزة عليه ، ويقاس عندئذ التغير الذى يحدث فى الضغط نتيجة التسخين المفاجىء فى حجم معين من الجهاز . ويمكن تقدير كمية الإمتزاز بالطريقة

الديناميكية ، وذلك بالسماح للغاز بالانتشار من الخزان الذى يُحفظ فيه إلى الجهاز من خلال أنبوبة شعرية دقيقة . ويكون قطر الأنبوب الشعرى صغيراً قياساً بمعدل المسار الحر (MEan Free Path) لجزيئيات الغاز بحيث تتناسب كمية الانتشار فى وحدة الزمن مع فرق الضغط فى نهايتى الأنبوب الشعرى . ولما كان :

$$\frac{d\,(pv)}{dt} = f\ (P_1 - P_2) \qquad (14)$$

حيث P_1 الضغط عند مدخل الأنبوب الشعرى و P_2 عند خروج الغاز من الأنبوب . ويستحصل على كمية الإمتزاز الكلية من تكامل هذه المعادلة .

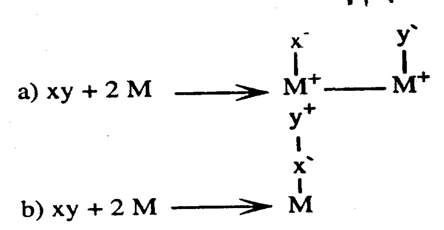
الإمتزاز وعلاقته بالاندماج :

يعتبر الإمتزاز الكيميائى المرحلة الأولية فى التفاعل الكيميائى ، فالإمتزاز الكيميائى للأوكسجين على سطح فلز النيكل يعتبر المرحلة الأولى فى تفاعل أكسدة فلز النيكل ، إذ أن عملية الأكسدة تتم عقب حدوث الإمتزاز الكيميائى على سطح الفلز . ويشتمل الإمتزاز الكيميائى عموماً على انتقال الألكترونات بين سطح الفلز والغاز الذى يعانى الإمتزاز على السطح ، ولو أن هذا الانتقال يكون جزيئياً فى غالب الأحيان . أما اتجاه انتقال الإلكترونات من الفلز إلى جزيئيات أو ذرات الغاز . وينجم عن انتقال الإلكترونات تكوين دقائق ثنائية القطب (Dipoles) على سطح الفلز ، وتكون شحنة الدقيقة سالبة فى جهتها البعيدة عن الفلز . لتوضيح ذلك يفرض إمتزاز غاز ثنائى الذرة مثل x_2 كيميائياً على سطح الفلز M كما فى :

$$x_2 + 2\,M \longrightarrow \left|\begin{matrix} x & & x \\ | & & | \\ M & - & M \end{matrix}\right| \longrightarrow \begin{matrix} x^- & & x^- \\ | & & | \\ M^+ & - & M^+ \end{matrix}$$

(أ)   (ب)

والجزيئية x_2 تعانى امتزازاً كيميائياً على سطح الفلز M فى الخطوة (أ) ثم لا تلبث أن تتكون الدقائق ثنائية القطب كما فى (ب) نتيجة انتقال الإلكترونات من الفلز إلى الذرات الممتزة . ويلاحظ أن x حاملة لشحنة سالبة نتيجة هذا الانتقال بينما تتركز الشحنة الموجبة على الذرة الفلزية القريبة منها . ويمكن القول هنا بأن الجزيئية x_2 عانت امتزازاً كيميائياً مصحوباً بالتفكك على سطح الفلز M مع تكوين دقائق ثنائية القطب على السطح . وقد تكون الجزيئية ثنائية الذرة غير متجانسة مثل xy وعندئذ يشتمل إمتزازها الكيميائى على حالتين :



والواضح أن الجزيئية xy التى تعانى إمتزازاً كيميائياً كما فى الحالة (a) تتفكك إلى نوعين من الدقائق ثنائية القطب . يشتمل النوع الأول على x والآخر على y . وقد يكون ارتباط أحد النوعين أقوى بالفلز من النوع الآخر عندما تكون حرارة امتزازه أكبر قياساً بحرارة امتزاز النوع الثانى . وعندما يحدث مثل هذا الاختلاف فى حرارة الإمتزاز وبالتالى فى قوة الارتباط بسطح الفلز ، فإن الدقيقة التى تمتاز بارتباط أقوى تعمل على إزاحة الدقائق الممتزة من النوع الذى يمتاز بارتباط أضعف وتحل محلها . ويمكن توضيح ذلك بإمتزاز HCl على سطح الحديد ، حيث تعانى جزيئيات HCl إمتزازاً كيميائياً مصحوباً بالتفكك وتتكون دقائق H^+ و Cl^- على سطح الحديد . ولما كانت حرارة امتزاز الكلور أكبر مما للهيدروجين فإن للكلور ميل أقوى للارتباط بالسطح وتعمل ذرات الكلور على إزاحة ذرات الهيدروجين الممتزة على السطح والإحلال بمحلها . فالعامل المهم فى موضوع تفاعل الإزاحة هذا على السطح هو الاختلاف فى حرارة الإمتزاز . وينشأ مجال كهربائى شدته F (فولت على السنتمتر) على سطح الفلز بسبب تكوين الدقائق ثنائية القطب ، وتتوقف شدة هذا المجال على جهد السطح v (بالفولت) وسمك طبقة الإمتزاز x (بالسنتيمتر) ، حيث أن :

$$F = v/x \quad .... \quad (15)$$

ويلاحظ فى هذه العلاقة أنه عند ثبوت قيمة v تزداد قيمة F كلما قلت قيمة x ، أى أن المجال الكهربائى يكون شديداً عندما يكون سمك طبقة الإمتزاز الكيميائى قليلاً . وقد درس العالمان كابريرا وموط عام 1948دور مثل هذا المجال الكهربائى فى أكسدة الفلزات . إذا أن مثل هذا المجال يعمل على تقليل طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل. وأن التفاعل يسير بسرعة أكبر بوجود مثل هذا المجال .

يقصد بالاندماج (Incorporation) التفاعل الذى يلى الإمتزاز الكيميائى لغرض تكوين أكثر من طبقة من ناتج الإمتزاز . إن اندماج الأوكسجين فى الحديد يلى الإمتزاز الكيميائى للأوكسجين على سطح الحديد وينتج عنه تكوين أوكسيد الحديد الذى

يزيد سمكه على سمك طبقة الإمتزاز الكيميائى . ويحدث الاندماج الكيميائى بسبب انتقال الكاتيونات الفلزية ومن خلال طبقة الإمتزاز إلى السطح كى تتعرض إلى الغاز . وقد يحدث أيضاً وبنطاق أقل من خلال انتقال الغاز إلى داخل الفلز عبر طبقة الإمتزاز . الكاتيونات عموماً أصغر من الأيونات ، ولذا كان انتشار وانتقال الكاتيونات أسهل من الأنيونات . ويمكن توضيح هذه النقطة بالاستعانة بالإمتزاز الكيميائى للأوكسجين على فلز النيكل . ونظراً لميل الأوكسجين الكبير نحو الفلز فإن تفاعل هذا الغاز لا يقتصر على الإمتزاز الكيميائى وتكوين طبقة الأوكسجين الممتزة على سطح الفلز ، بل أن التفاعل يستمر وبشدة لتكوين أوكسيد النيكل بسمك عدة طبقات . ولما كان نصف قطر أيون النيكل Ni^{2+} هو 0.7 انكستروم ونصف قطر الأوكسجين 0^{-2} هو 1.4 انجستروم لذا كان انتشار كاتيونات النيكل ضمن الهيكل البلورى لأوكسيد النيكل أسهل من انتشار وانتقال أنيونات الأوكسيد .

وتتسرب أيونات النيكل من خلال طبقة الأوكسيد إلى سطح الأوكسيد المتعرض لغاز الأوكسجين حيث يعمل هذا الانتقال الأيونى على استمرارية التفاعل . فالعملية بالنسبة للأوكسجين هى اندماج رغم أنها تتم من خلال انتشار كاتيونات النيكل ، وأن أيونات الأوكسجين المتكونة تستقر فى المواقع الطبيعية لهيكل أوكسيد النيكل البلورى . وتتطلب عملية الإندماج ألكترونات تصل هى الأخرى إلى المنطقة التى يجرى فيها التفاعل . والواضح إذن أن الاندماج المشتمل على تكوين أوكسيد النيكل يتطلب نقل الكاتيونات والإلكترونات من داخل الفلز والأوكسيد إلى السطح الذى يتم فيه التفاعل الذى يتمثل بسطح الأوكسيد المتعرض للأوكسجين . وتفيد دراسة حركية الإمتزاز والاندماج فى معرفة أى الخطوتين تكون هى المقررة لسرعة التفاعل .

الفصل الخامس : الإمتـزاز فى المحلول

الشد السطحى Surface Tension :

عندما يكون سائل كالماء فى إناء بدرجة حرارة الغرفة كما فى الشكل (١) فإن جزيئية السائل الواقعة ضمن هيكل السائل والبعيدة عن سطحه وعن جدران الأناء تكون عادة محاطة بجزيئيات السائل من جميع الجهات ، وهى تنجذب نحو الجزيئيات المحيطة بها بصورة متساوية . أما الجزيئية الواقعة على سطح السائل المتعرض للهواء فإنها تنجذب من قبل جزيئيات السائل المحيطة بها من الجانبين والأسفل أكثر مما تنجذب نحو جزيئيات بخار السائل الواقعة فوقها . والمعلوم أن جزيئيات بخار السائل الواقعة فوق سطح السائل تكون فى المعدل أقل من جزيئيات السائل المحيطة بها من الجانبين والأسفل . وعلى هذا الأساس تكون محصلة جذب جزيئيات السائل لجزيئية السائل الواقعة على السطح أكبر من محصلة جذب جزيئيات البخار للجزيئية : ونتيجة لاختلاف محصلتى الجذب هذه فإن سطح السائل يميل إلى الانسحاب نحو الداخل وإلى التقلص إلى أصغر مساحة ممكنة . وهذا يفسر كون قطرات السائل وفقاعات الغاز بأشكال كروية ، حيث تكون المساحة السطحية على أصغرها .

وإذا أريد تمديد وتوسيع مساحة السطح فإنه لابد من بذل شغل لغرض إخراج جزيئيات السائل من داخل هيكل السائل إلى السطح وما يترتب على ذلك من مقاومة قوة الجذب الداخلية . والشغل اللازم لزيادة مساحة السطح بمقدار وحدة المساحة يدعى بطاقة السطح (Surface Energy) أو الطاقة الحرة للسطح (Surface Free Engergy) .

شكل (١) قوي التجاذب لجزيئية السطح قياسا بجزيئيه داخل السائل

حيث أن ميل سطح سائل للتقلص إلى أصغر مساحة ممكنة توضيح للطاقة الحرة للسطح ، إذ أن هذه العملية التلقائية التى تتم عند ضغط ثابت ودرجة حرارة معينة تكون عادة مصحوبة بنقص فى الطاقة الحرة .

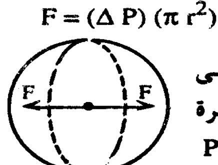
وأن سطح أى سائل يكون فى حالة شد وتوتر بسبب ميل السطح نحو التقلص والانكماش إلى أصغر مساحة ممكنة . فإذا حدث قطع على امتداد أى بُعد على السطح

فإنه يستلزم تسليط قوة من أجل مسك الأجزاء المنفصلة معا ، وتتناسب هذه القوة مع طول القطع . وتدعى هذه القوة بالنسبة لوحدة الطول بالشد السطحى ويعبر عن الشد السطحى (Surface Tension) بالرمز γ ويعرف بأنه القوة المؤثرة على امتداد سطح سائل بزاوية قائمة لأى بعد . وللشد السطحى نفس وحدات طاقة السطح ويعبر عنه بالجول على المتر المربع .

ونظراً للميل التلقائى لسطح سائل على التقلص فإنه يسلك كما لو كان غشاءاً مطاطياً قابلاً للتمدد والتقلص . وهذا التشبيه يجب أن يستعمل بحذر لوجود الفرق الواضح بين سطح سائل والغشاء المطاطى . فالشد في غشاء يزداد عادة بزيادة مساحته السطحية ، بينما يكون الشد السطحى مقداراً ثابتاً . إضافة إلى هذا فإن تناقص المساحة السطحية لسائل ينجم كما ذكر سابقاً من انجذاب جزيئيات السطح نحو الداخل ، في حين يبقى عدد الجزيئيات عند تقلص غشاء مطاطى مقداراً ثابتاً ، وأن التقلص يتم على حساب المسافات التى تفصل بين الجزيئيات ، إذ تصغر هذه المسافات مع عملية التقلص .

ويترتب على وجود الشد السطحى عند سطح سائل موضوع فى إناء أو أنبوب أن يكون الضغط المسلط على الجهة المقعرة (Concave Side) أكبر من الضغط عند الجهة المحدبة (Convex Side) للسطح ولا تتكون فقاعات إلا إذا تجاوز الضغط المؤثر فى الجهة المقعرة حداً معيناً ، وأن قوة الشد السطحى عند سطح السائل هى التى تقرر التوازن عند السطح . بتصور فقاعة غاز كروية الشكل داخل السائل أوبافتراض أن الفقاعة قد قطعت بواسطة مستوى خيالى إلى نصفين كما فى الشكل (٢) . فإذا كان ΔP يمثل زيادة الضغط داخل الفقاعة الكروية فسيكون هناك ميل لانفصال النصفين عن بعضهما وابتعادهما عن بعض بقوة F التى تساوى ضرب زيادة الضغط ΔP فى مساحة الدائرة πr^2 بإعتبار r نصف قطر الكرة ، حيث :

$$F = (\Delta P)(\pi r^2) \qquad (1)$$



شكل (٢) القوى داخل الفقاعة الكروية الشكل

وتتوازن هذه القوة بواسطة الشد السطحى γ المؤثر على امتداد محيط الدائرة $2\pi r$ والذى يعمل على جمع نصفى الكرة معًا ، حيث يكون :

$$P = (\gamma)(2\pi r) \qquad (2)$$

وتتساوى القوتان عند السطح عند بلوغ الإتزان ، بحيث أن :

$$\Delta P = 2\gamma / r \qquad (3)$$

وهذه العلاقة تعبر عن زيادة الضغط داخل الفقاعة الكروية والمؤثرة فى الجهة المقعرة ، ويلاحظ أن فرق الضغط يتناسب عكسياً مع نصف قطر الفقاعة ، حيث أن فرق الضغط يكون كبيراً جداً داخل الفقاعات الصغيرة . وتعلل هذه الحقيقة ظاهرة التسخين الخارق (Super Heating) والضربات الشديدة (Eumping) التى تحدث داخل السائل المسخن إلى درجة الغليان . إذ تتكون فقاعات صغيرة جداً تقرب من حجوم الجزيئيات ، ويكون الضغط اللازم لتكوين مثل هذه الفقاعات كبيراً جداً مما يؤدى إلى حدوث الضربات والحركات العنيفة داخل السائل . كما وترتفع درجة حرارة السائل فوق درجة الغليان العادية كى يزداد الضغط البخارى للسائل إلى الحد الذى يساعد على تكوين الفقاعات الصغيرة جداً . وعندما تنمو الفقاعات فى الحجم يحدث تمدد فجائى للبخار تنجم عنه الضربات والصدمات . وإذا وجدت سطوح خشنة داخل السائل فإنها تساعد على نمو الفقاعات قبل اجتياز السائل لدرجة غليانه الاعتيادية ، ويقل تبعاً لذلك فرق الضغط داخل الفقاعات ونقل بالتالى الضربات العنيفة داخل السائل .

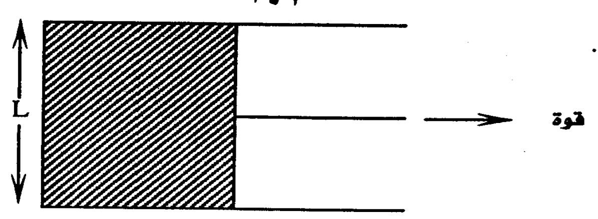
يمكن استخلاص تعريف للشد السطحى بالاستعانة بالشكل (3) الذى يمثل اطاراً من سلك معدنى مرتب بشكل مكبس ، ويستخدم المكبس لغرض تمديد غشاء من الصابون . أن القوة اللازمة لتمديد الغشاء أو طبقة السائل المحصورة داخل الاطار تتناسب مع طول المكبس l . وبالنظر لوجود سطحين للغشاء فإن الطول الكلى يكون 2 l ، وتكون القوة f اللازمة للتمديد :

$$f = \gamma (2\,l) \qquad (4)$$

ويسمى ثابت التناسب γ بالشد السطحى (Surface Tension) . وينظر إلى γ بأنه القوة المؤثرة على سطح له وحدة الطول . والشغل اللازم لتحريك المكبس لغرض تمديد الغشاء مسافة dx هو fdx ، أى $2\,l\,\gamma\,dx$ ويكون التغير فى مساحة الغشاء $2\,l\,dx$ ، وعلى هذا فإن الشد السطحى :

$$\gamma = \frac{2\,l\,\gamma\,dx}{2\,l\,dx} = \frac{\text{الشغل}}{\text{التغير فى مساحة الشغل}}$$

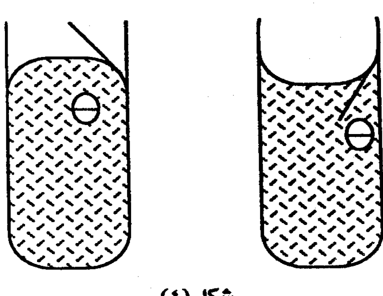
ويمكن من هذه العلاقة تعريف الشد السطحى بدلالة الطاقة لوحدة مساحة السطح .



شكل (٣) سلك مكبس وهو يدعم غشاء صابون

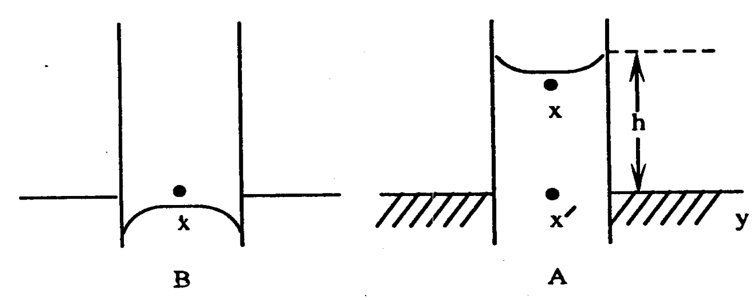
الخاصية الشعرية Capillarity :

تميل جزيئيات سائل موضوع فى أنبوبة شعرية إلى الإنجذاب نحو جدران الأنبوب، سيما بالنسبة للجزيئيات القريبة من الجدران كما هو الحال بالنسبة للماء الموضوع فى أنبوبة شعرية . أن جزيئيات السائل الواقعة على سطح الأنبوب والقريبة من الجدران تنجذب نحو الجدران أكثر من انجذابها نحو جزيئيات السائل المحيطة بها من الجانب والأسفل . ولما كان سطح السائل يميل إلى التقلص بفعل الشد السطحى فإنه يترتب على هذا اقتصار هذا التقلص على جزيئيات السطح البعيدة عن جدران الأنبوبة الشعرية . ونتيجة لإنجذاب جزيئيات سطح السائل نحو الداخل ولإنجذاب جزيئيات السطح القريبة من الجدران نحو جدران الأنبوبة فإن سطح السائل يأخذ شكل انحناء ويتقعر سطح السائل نحو الخارج ، حيث يلامس السطح بخار السائل . وعندما ينعدم ميل جزيئيات السائل كما فى حالة الزئبق نحو جدران الأنبوبة الشعرية فإن سطح السائل ينجذب نحو الأعلى حيث يلامس السائل بخاره . وعلى هذا فإن نوع انحناء سطح السائل يتوقف على طبيعة السائل وعلى مدى ميل جزيئيات السطح نحو جدران الأنبوبة الذى يحتوى على السائل . وعند وجود ميل لجزيئيات السائل نحو جدران الإناء فيقال للسائل عندئذ بأنه يبلل (Wet) الجدار ، ويكون تقعر السطح نحو البخار والهواء الملامس للسطح . ويشير انعدام ميل جزيئيات السائل نحو جدران الإناء إلى عدم قدرة السائل لتبليل وترطيب الجدران ويكون سطح السائل عندئذ محدبًا كما فى الشكل (٤) ، ونجد الزاوية المحصورة بين السائل وسطح الصلب فى هذه الحالة أكبر من 90° فى حين أن الزاوية فى الحالة السابقة حيث يبلل السائل جدران الإناء أقل من 90°.



شكل (٤)

إذا وضع سائل فى أنبوب شعرى فإن السطح يكون منحنيًا ، ويكون نصف قطر الإنحناء صغيراً . وعلى هذا ينشأ فرق فى الضغط (Δ P) على جانبى الانحناء . وعند تصور أن الأنبوبة الشعرية مغمور فى سائل من النوع الذى يبلل جدران الأنبوبة كالماء . يكون سطح الماء فى الأنبوبة الشعرية مقعراً نحو الأعلى حيث يلامس السطح بخار الماء كما فى الشكل (٥) .



شكل (٥) الخاصية الشعرية

يكون الضغط عند نقطة x الواقعة تحت السطح مباشرة (الشكل A) أقل مما فى فضاء بخار الماء الواقع فوق التقعر مباشرة وذلك بمقدار $2\gamma / a$ حيث a نصف قطر الإنحناء و γ الشد السطحى للسائل . أما عند نقطة y حيث يكون السطح أفقيًا ويكون نصف قطر الإنحناء كبيراً فسيكون هناك فرق صغير فى الضغط عند جانبى السائل الموضوع فى الإناء . ولما كان الضغط فى فضاء البخار فوق x يجب أن يكون مشابهًا للضغط فوق y ينتج إذن أن الضغط تحت سطح السائل عند y لابد أن يكون

أكبر من الضغط عند x بمقدار $2\gamma/a$. ونتيجة لكون الضغط عند y أكبر من الضغط عند x فإن السائل يندفع نحو الأعلى فى الأنبوبة الشعرية . ويحدث اتزان عندما يصبح سطح السائل فى الأنبوب الشعرى على ارتفاع h فوق سطح السائل فى الإناء . ويكون الضغط عند `x مشابهًا للضغط عند y بسبب عمود السائل فوق `x . والضغط الهيدروستاتيكى لعمود السائل h هو hgd بإعتبار g عجلة الجاذبية الأرضية و d الكثافة . وهذا الضغط الهيدروستاتيكى يكافىء فرق الضغط بين x و y والبالغ $2\gamma/a$ ، أى أن :

$$hgd = 2\gamma/a \qquad (5)$$

وأن

$$\gamma = \frac{1}{2}\, hgda \qquad (6)$$

ويرتبط نصف قطر (a) إنحناء سطح السائل بنصف قطر (r) الأنبوب الشعرى بالعلاقة :

$$a/r = \cos\theta \qquad (7)$$

حيث θ زاوية التماس (Contact Angle) المشار إليها فى الشكل (٤) فإذا كان سطح السائل فى أنبوبة شعرية زجاجية على شكل نصف كرة ، تصبح زاوية التماس بين السائل والزجاج صفرًا تقريبًا ، ولذا فإن $\cos\theta = 1$ ، وبذا تكون المعادلة (6) كالآتى :

$$\gamma = \frac{1}{2}\, hgdr \qquad (8)$$

وتنطبق هذه المعادلة على ارتفاع الماء وبعض السوائل الأخرى فى الأنابيب الشعرية .

والسوائل التى لا تبلل جدران الأنبوبة الشعرية الزجاجية فإن سطحها يكون محدبًا نحو الأعلى ، ويكون الضغط فى السائل تحت التحدب مباشرة أكبر مما فوق التحدب . ويميل مستوى مثل هذه السوائل إلى النزول إلى أقل من مستوى السائل المحيط به (الحالة B) فى الشكل (5) . والمعادلة (8) تبقى قابلة للتطبيق على سلوك مثل هذه السوائل فى الأنابيب الشعرية . ويعبر h عندئذ عن مقدار انخفاض مستوى السائل فى الأنبوبة الشعرية عن مستوى السائل المحيط به فى الإناء . ويلعب الشد السطحى دورًا بارزًا ومهمًا فى صعود ونزول السوائل فى الأنابيب الشعرية ، وهذه هى الخاصية الشعرية Capillarity وتستخدم عملية صعود سائل فى أنبوبة شعرية لقياس الشد السطحى للسائل . يقاس ارتفاع عمود السائل (h) فى الأنبوبة الشعرية المغمور فى السائل إلى عمق معين . فإذا عرف نصف قطر الأنبوبة الشعرية (r) وعرفت كثافة السائل (d) فإن بالإمكان عندئذ إيجاد الشد السطحى للسائل باستخدام العلاقة (5) .

ولغرض تفادى تقدير r واستعماله فى المعادلة (8) فإنه تجرى مقارنة ارتفاع سائل فى أنبوبة شعرية بارتفاع سائل آخر قياسى كالماء أو البنزين الذى يكون شده السطحى معلوماً . فإذا كان ارتفاع السائل المراد إيجاد شده السطحى γ هو h وكثافته بدرجة حرارة معينة هى d فإن :

$$\frac{\gamma}{\gamma_o} = \frac{hd}{h_o d_o} \qquad (9)$$

حيث d_o كثافة السائل القياسى عند نفس درجة الحرارة والذى يبلغ شده السطحى γ_o وارتفاعه فى نفس الأنبوب الشعرى هو h_o .

وتستخدم كتلة (m) قطرة من سائل متساقط من نهاية أنبوبة عمودية على هيئة قطارة فى تقدير الشد السطحى للسائل . إذ أن الكتلة m تتناسب مع الشد السطحى γ للسائل . وتدعى هذه بطريقة وزن القطرة (Drop Weight Method) . وتقارن كتلة قطرة سائل (m_1) المراد إيجاد شده السطحى γ_1 بكتلة قطرة من سائل قياس (m_2) الذى يعرف شده السطحى γ_2 عند نفس الظروف ، حيث :

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{m_1}{m_2} \qquad (10)$$

فإذا كان أحد السائلين قياسياً كالماء أو البنزين فإنه بالإمكان الاستعانة بشده السطحى وبكتلة قطرة منه فى إيجاد الشد السطحى لسائل آخر ، وذلك من معرفة كتلة قطرة من هذا السائل .

تأثير درجة الحرارة على الشد السطحى :

يقل الشد السطحى لسائل عموماً مع تزايد درجة حرارته . وبين العالم أوتفوس العلاقة بين طاقة السطح المولارية (Molar Surface Energy) ودرجة الحرارة وهى مبنية على فكرة الحالات المتناظرة . فإذا كان v يمثل الحجم النوعى لسائل (أى مقلوب كثافته) و M وزنه الجزيئى فإن Mv يمثل الحجم المولارى (Molar Volume) . فإذا اعتبر السائل كروياً فإن مساحة الكرة تتناسب مع المقدار Mv ، وحاصل ضرب المساحة السطحية المولارية هذه بالشد السطحى γ للسائل يعبر عن طاقة السطح المولارية للسائل $\gamma\,(Mv)^{2/3}$. واستناداً إلى Botvos فإن هذه الكمية تتغير خطياً مع درجة الحرارة t وفق المعادلة :

$$\gamma\,(Mv)^{2/3} = a - kt \qquad (11)$$

حيث a و k ثابتين و t درجة الحرارة المئوية . وتقدر قيمة a بناءاً على أنه عند درجة الحرارة الحرجة t_c عندما يختفى السطح الفاصل بين سائل وبخاره المشبع يصبح الشد السطحى مساوياً الصفر ، وتصبح العلاقة الأخيرة فى هذه الدرجة الحرارية كما فى :

$$o = a - kt_c$$

وأن :

$$a = kt_c \qquad (12)$$

وبذلك تتحول المعادلة (11) إلى الشكل التالى :

$$\gamma (Mv)^{2/3} = k (t_c - t) \qquad (13)$$

تركيب وطبيعة أغشية السطح :

إذا فرضنا أن مقداراً قليلاً من حامض الستيريك (Stearic Acid) $CH_3\ (CH_2)_{16}\ COOH$ قد أضيف إلى كمية من الماء الموضوع فى إناء . تنتشر جزيئيات الحامض على سطح الماء ، وإذا كان مقدار الحامض المضاف كافياً لتغطية سطح الماء بصورة كاملة ، فإن سطح الماء يصبح مغطى بغشاء رقيق من حامض الستيريك . وترتبط مجموعة الحامض بجزيئيات الماء الواقعة على السطح بسبب التجاذب الكهربائى بين المجموعة وجزيئية الماء . أما السلسلة الهيدروكربونية فى جزيئية حامض الستيريك فإنها تتجه نحو الخارج وتبقى معلقة فى الهواء المحيط بسطح الماء. وهكذا تنتظم جزيئيات حامض الستيريك فوق سطح الماء ، بحيث تكون النهايات الهيدروكربونية متجهة نحو الخارج بعيدة عن سطح الماء بينما ترتبط المجاميع الحامضية بجزيئيات الماء الواقعة أو القريبة من السطح . وتسمى مثل هذه الطبقة من جزيئيات حامض الستيريك المرتبة على سطح الماء بغشاء السطح أو رق السطح (Surface Film) وتمتاز الأحماض العضوية التى تشتمل على سلاسل هيدروكربونية طويلة بقابلية تكوين أغشية السطح غير القابلة للذوبان فى الماء . والواقع أن السلسلة الهيدروكربونية للحامض تعيق ذوبان الحامض فى الماء . أما الأحماض العضوية التى تشتمل على سلاسل هيدروكربونية قصيرة فإنها عادة تذوب فى الماء ، ولذا فإنها لا تمتلك القدرة على تكوين أغشية السطح غير القابلة للذوبان فى الماء . وعموماً فإن المواد التى يقع عليها الاختيار لتكوين أغشية السطح لابد أن تكون تلك التى تمتلك فعالية السطح (Surface Activity) . ويمكن الإفادة من ظاهرة تكوين أغشية السطح فى التعرف على الأبعاد الجزيئية للمواد المختلفة التى تمتاز بفعالية السطح .

وهكذا فإن حركة جزيئات حامض الستيريك على سطح الماء تشتمل على حركة غشاء السطح ، وزيادة رص جزيئيات الحامض في هذا الغشاء . وتحسب مساحة الجزيئية الواحدة من حامض الستيريك من حاصل قسمة مساحة غشاء السطح على عدد جزيئيات حامض الستيريك الموجودة في الغشاء . وتقدر مساحة غشاء السطح بالاستعانة بالتدريجات الموجودة على حافات الحوض ، أي الأبعاد المحصورة بين الحاجز الثابت والحاجز القابل للحركة . أما عدد جزيئيات حامض الستيريك فيتم تقديره إما من وزن أو من حجم الحامض وكثافته في درجة حرارة القياسات .

ويفترض أن يشتمل غشاء السطح على جزيئيات حامض الستيريك . فإذا افترض أن الحجم الذي يشغله عدد افوكادو من جزيئيات حامض الستيريك مكافئاً لحجم مول من سائل حامض الستيريك ، فإن :

حجم N من جزيئيات حامض الستيريك $= \frac{M}{d} = \frac{284}{0.85} = 330$ سم^3

باعتبار M الوزن الجزيئي الغرامي (284) لحامض الستيريك و d كثافة الحامض 0.85 جم / سم^3 في درجة الحرارة الاعتيادية . وهكذا فإن حجم جزيئية واحدة من حامض الستيريك :

$$\frac{M}{d} \cdot \frac{1}{N} = 550\ A^2$$

وتحتوى السلسلة الهيدروكربونية في جزيئية حامض الستيريك على (17) ذرة كربون وإذا افترض أن قطر كل ذرة في السلسلة في حدود 1.25 انكستروم ، فإن طول السلسلة الهيدروكربونية يكون في حدود :

$$(17)\ (1.25) = 21\ A$$

وعلى فرض أن مجموعة الحامض (COOH -) تكون غير ظاهرة وتنغمر في الماء ، فإن مساحة المقطع العرضي لجزيئية حامض الستيريك تكون :

$$\frac{550}{21} = 26\ A^2$$

والقيمة الحسابية هذه المبنية على الوزن الجزيئي الغرامي والكثافة والأبعاد الذرية تتفق إلى حد كبير مع القيمة 20.5 المستخرجة عملياً بطريقة ميزان السطح .

ضغط الغشاء والقوانين الغازية :

قد ينخفض الشد السطحي لسائل نتيجة ذوبان مادة معينة فيه ، والمادة المذابة تتركز عندئذ على السطح أو السطح البيني أكثر مما في المحلول . ويعني هذا امتزاز المادة على سطح (أو سطح البيني) السائل . وقد يكون مقدار الإمتزاز كافياً لتكوين

غشاء على سطح السائل بسما زيتية على امتداد مساحة السطح . إن مثل هذه الطبقة الآحادية الجزيئية على سطح السائل (أو عند السطح بين سائلين) تسلط ضغطًا π يدعى بضغط الغشاء (Film Preaaure) تقدر كميته بالعلاقة :

$$\pi = \gamma_o - \gamma \qquad (14)$$

حيث γ_o الشد السطحى للسائل النقى و γ الشد السطحى للمحلول ، أى للسائل بعد إذابة مادة معينة فيه . ويكون هذا الضغط ذا بعدين (Two-Dimensional) أى أن تأثره يقتصر على بعدين ، وهما بعدى السطح ، بعكس الضغط الاعتيادى الذى تسلطه جزيئيات غاز الذى يمتد تأثيره إلى ثلاثة أبعاد فى الفضاء . وتكون وحدة ضغط الغشاء π بدلالة النيوتن على المتر ، بينما تكون وحدة الضغط لغاز هى النيوتن على المتر المربع (أو الداين على السنتمتر المربع حسب النظام القديم) .

وإذا اعتبر Γ هو حاصل قسمة عدد مولات المادة المذابة فى وحدة السطح ، وعندما تكون كمية المذاب مولاً واحداً فإن 1/A = Γ حيث A مساحة السطح أى أن : .

$$\pi A = RT \qquad (15)$$

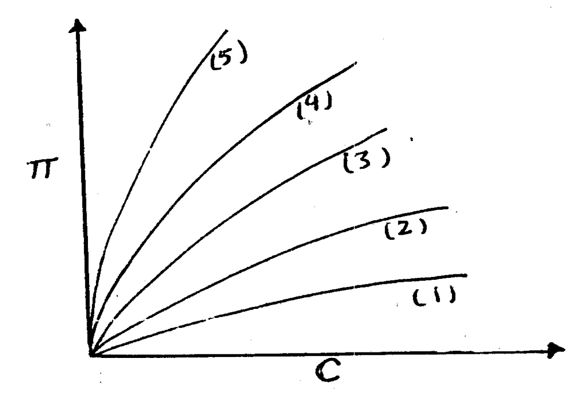
وهذه المعادلة شبيهة بقانون الغازات PV = RT بالنسبة لمول واحد من غاز مثالى .

يستنتج من المعادلة (15) أن غشاء السطح المتكون على سطح سائل فى المحاليل المخففة يخضع لمعادلة الحالة (State Equation) المعبرة عن غاز مثالى على بعدين (Two-Dimensional Ideal Gas) ويبين الشكل (6) تزايد ضغط الغشاء بالنسبة لسلسلة من محاليل الكحولات المائية مع تزايد تركيز C للكحولات .

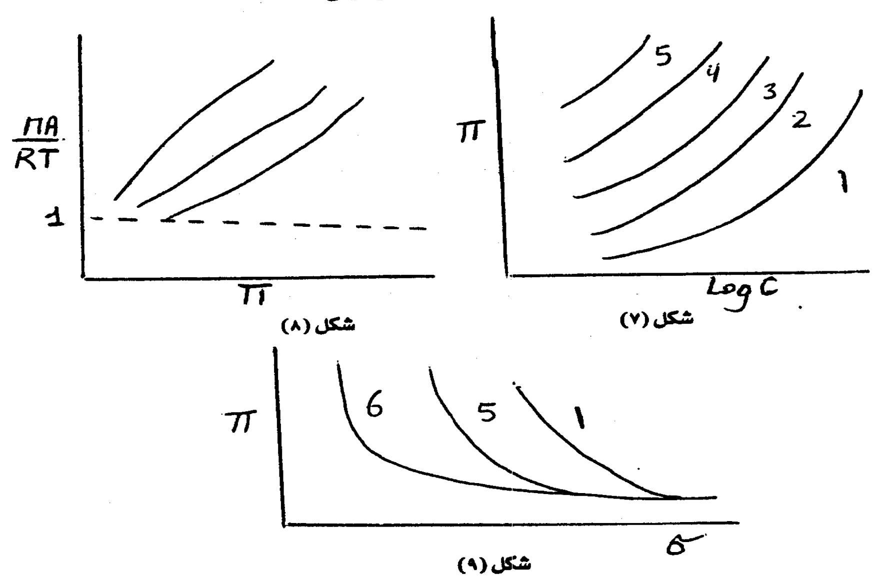
والشكل (7) يبين علاقة ضغط الغشاء بلوغارتم التركيز لنفس الكحولات . أما الشكل (8) فإنه يبين تغير ضغط الغشاء π مع المقدار π A/RT . ويمكن كتابة المعادلة (15) بالنسبة لجزيئية واحدة كما يلى :

$$\pi \sigma = kT \qquad (16)$$

حيث σ تشير هنا إلى المساحة التى تشغلها الجزيئية الواحدة فى غشاء السطح أما A فكانت تشير إلى المساحة التى تنتج من مول واحد من الجزيئيات فى غشاء السطح . ويبين الشكل (9) علاقة الضغط π بـ σ .



شكل (٦) علاقة ضغط الغشاء بالتركيز
بالنسبة لكحولات ذائبة بالماء :
(1)كحول بيوثيلى (2) كحول أميلى (3) كحول هكسيلى
(4) كحول هبتيلى (5) كحول اوكتيلى



شكل (٨)

شكل (٧)

شكل (٩)

ويمكن كتابة المعادلة (15) بالنسبة لـ n من المولات كما في :

$$\pi A = nRT \qquad (17)$$

ولما كان $n = W/M$ ، حيث W وزن المادة المذابة و M وزنها الجزيئي فإن يفاد من هذه المعادلة ، وكذلك المعادلة (16) في تقدير الوزن الجزيئي للبروتينات . حيث تنشر كمية صغيرة ومعلومة من البروتين على سطح سائل ، بحيث يكون البروتين غشاء غير قابل للذوبان على سطح السائل . فإذا كان وزن البروتين قليلاً ، بحيث يصح اعتبار المحلول مخففاً ، وبذلك تتحقق ظروف الغاز المثالي على بعدين ، ويصح عندها تطبيق المعادلة (17) واعتبار A مساحة غشاء السطح و W وزن البروتين ، ويقاس ضغط الغشاء π باستخدام ميزان السطح . وقد ساعدت هذه الطريقة على إيجاد الوزن الجزيئي لزلال البيض والبالغ 40.000 ، وهذا الرقم يتفق مع الوزن الجزيئي للالبومين المستخرج الطرق الأخرى .

يلاحظ في الشكل (8) أن قيمة $\pi A/RT$ تقترب من الواحد الصحيح في الضغوط المنخفضة القريبة من الصفر ، بينما تزداد قيم المقدار $\pi A/RT$ مع تزايد الضغط π مما يدل على الحيد عن السلوك المثالي . أن سلوك غشاء السطح كغاز مثالي ذى بعدين يكون فقط في القيم المنخفضة للضغط π حتى تقترب القيمة من الصفر ، ويحيد السلوك الغازى لغشاء السطح عن المثالية بتزايد ضغط السطح π . والأشكال البينية في الشكل (9) نتيجة رسم علاقة π مع σ شبيهة بسلوك الغازات في الضغوط العالية والدرجات الحرارية التى تزيد على الدرجة الحرجة . وهذا الشبه يتيح صياغة العلاقة التالية بالنسبة للسلوك غير المثالي :

$$\pi (A - A^\circ) = qRT \ ....\qquad (18)$$

باعتبار A° له مفهوم المساحة المستثناة للمول الواحد وأن q مقياس لقوى التجاذب . ويمكن كتابة هذه المعادلة كما في :

$$\pi A/RT = (A^\circ/RT)\,\pi + q \ ....\qquad (19)$$

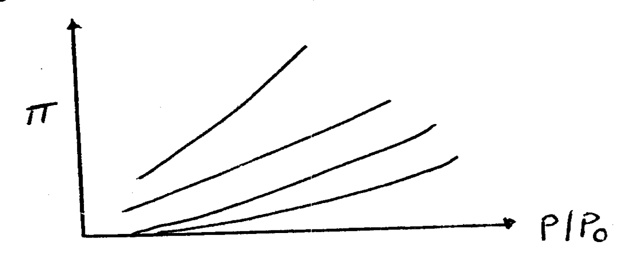
وهناك صيغ أخرى لمعادلة الغاز غير المثالي على بعدين :

$$\pi (A - A^\circ) = RT \ ....\qquad (20)$$

والمعادلة التالية الشبيهة بمعادلة فاندرفال :

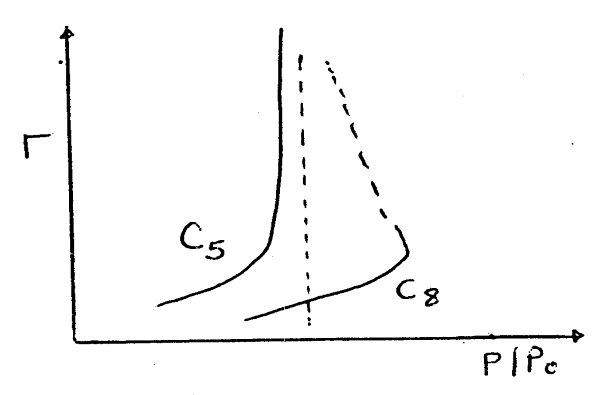
$$(\pi + a/A^2)(A - A^\circ) = RT \ ....\qquad (21)$$

وقد يحدث الامتزاز على سطح سائل من الحالة البخارية بدلاً من المحلول . ويبين الشكل (10) تزايد قيم π ، أو انخفاض الشد السطحي عند تعويض الماء إلى أبخرة الهيدروكربونات ، باعتبار $P°$ ضغط البخار المشبع للهيدروكربون السائل و P ضغط البخار المناظر للشد السطحي γ .



شكل (١٠) ازدياد ضغط السطح وانخفاض الشد السطحي
للماء فى °15 منوية بسبب إمتزاز هيدروكربونات مختلفة على سطحه

ويمكن كذلك رسم المعلومات بدلالة علاقة Γ مقابل $P/P°$ كما فى الشكل (11).



شكل (١١) آيزوثيرم الإمتزاز للبنتان والاكتان فى 15° منوية

فإذا جعل :

$$b = \frac{\sigma}{\delta (2 \pi m kT)^{\frac{1}{2}}} \exp [-(E_a - E_d)/RT] \qquad (7)$$

فإنه يمكن التوصل إلى العلاقة :

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \qquad (8)$$

ويمكن تعريف θ بدلالة عدد المولات (n) الممتزة عند التغطية θ . والعدد الكلى للمولات (n_m) اللازمة لتكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح كما فى :

$$\theta = \frac{n}{n_m} \qquad (9)$$

أو أن :

$$n = \frac{n_m P}{(1/b) + P} \qquad (10)$$

وعند الضغوط الواطئة حيث $1/b >> p$ تتحول المعادلة (10) إلى الشكل التالى :

$$n = n_m bp = (\text{ثابت}) P \qquad (11)$$

وبذلك يتحول ايزوثيرم لنكماير إلى ايزوثيرم هنرى . أما فى الضغوط العالية حيث يكون : $1/b << p$ فإن :

$$n = n_m \qquad (12)$$

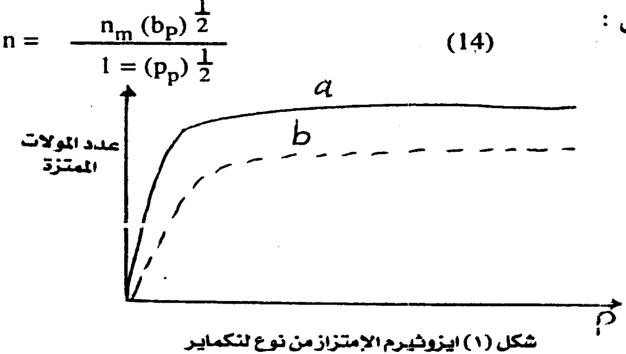
ويمكن الحصول على معلومات أوفى عن الثابت b من الاشتقاق الاحصائى حيث يكون :

$$b = \frac{h^3}{(2 p m)^{3/2} (kT)^{5/2}} \cdot \frac{f_s}{f_g} \exp (q/RT) \qquad (13)$$

حيث f_s و f_g هما دالتا التجزئة للجزيئية فى الحالة الممتزة وفى الحالة الحرة على التوالى . ويعبر فرق الطاقة بين الحالتين عن حرارة الإمتزاز q . ويمكن تحديد ملامح ايزوثيرم لنكماير للإمتزاز من العلاقات (10) إلى (12) كما فى الشكل (1) . وتتقرر سرعة تصاعد ايزوثيرم لنكماير وفق المعادلتين (11) و (13) فى ضغوط الإتزان المنخفض بدلالة حرارة الإمتزاز ودرجة الحرارة . ويعبر الشكل (1 - a) عن إمتزاز كيميائى قوى (عندما تكون q كبيرة) بينما الشكل (1 - b) عن إمتزاز ضعيف . ويحدث التغير عن a إلى b فى الشكل (1) بالنسبة لأى نظام إمتزاز وذلك بارتفاع درجة الحرارة .

وقد يكون الإمتزاز الكيميائي مصحوبًا بالتفكك كما هو الحال عند إمتزاز الهيدروجين على الفلزات الانتقالية ، ويصبح ايزوثيرم لنكماير للإمتزاز في مثل هذه الحالات كما في :

$$n = \frac{n_m (b_P)^{\frac{1}{2}}}{1 = (p_p)^{\frac{1}{2}}} \qquad (14)$$



شكل (١) ايزوثيرم الإمتزاز من نوع لنكماير

وينتج هذا بسبب اشترك موقعين لإمتزاز أو إبتزاز الجزيئية الغازية الواحدة ، حيث يصبح المقداران (θ - 1) و θ مساويين إلى $(\theta - 1)^2$ و θ^2 على التوالي في المعادلتين (3) و (4) . ولغرض معرفة فيما إذا كانت الجزيئية الممتزة تخضع لايزوثيرم لنكماير المعبر عنه بالمعادلة (10) أو كما في (14) فإنه يمكن كتابة المعادلتين بأسلوب آخر كما في :

$$\frac{P}{n} = \frac{1}{n_m b} + \frac{P}{n_m} \qquad (15)$$

بالنسبة للجزيئية التي تعاني تفككًا عند الإمتزاز ، وكما في :

$$\frac{P^{\frac{1}{2}}}{n} = \frac{1}{n_m b^{\frac{1}{2}}} + \frac{P^{\frac{1}{2}}}{n_m} \qquad (16)$$

وتكون العلاقة بين قيم p/n و p في الحالة الأولى (المعادلة 15) خطية بينما تتحقق مثل هذه العلاقة الخطية من رسم قيم $P^{\frac{1}{2}}/n$ مقابل $P^{\frac{1}{2}}$ وفق المعادلة (15) .

وقد يتم إمتزاز الجزيئيات على سطح معين بحالتين مختلفتين ، بالحالة الجزيئية والمتفككة في آن واحد ، فإنه يمكن استخلاص معادلة عامة لوصف الأيزوثيرم وفق المعادلة التالية :

$$n = \Sigma_i \frac{n_{m_i} b_i P_i}{1 + b_i P} + \Sigma_j \frac{n_{m_j} (b_j P)^{\frac{1}{2}}}{1 + (b_j P)^{\frac{1}{2}}} \qquad (17)$$

الفصل السادس : دراسة الإمتزاز

آيزوثيرمات الإمتزاز :

عندما يعانى غاز ما امتزازًا على سطح فى حرارة معينة ، فإنه يحدث فى الغالب إتزان بين كمية الغاز التى عانت الإمتزاز على السطح والكمية التى بقيت فى الحالة الغازية ، يتضح من هذا أن كمية الإمتزاز فى درجة حرارة ثابتة تصبح فى حالة إتزان مع ضغط الإتزان للغاز الذى لم يعان الإمتزاز . وعند تزايد الإمتزاز يتحقق توازن جديد فى نفس درجة الحرارة بين الكمية الجديدة للإمتزاز والضغط الجديد للغاز المتبقى بحالة حرة . فهناك إذن ضغوط إتزان مختلفة مناظرة لكميات الإمتزاز المتعاقبة على ذلك السطح فى درجة حرارة معينة . يستدل من هذا أن كمية الإمتزاز تعتمد على ضغط الإتزان عند ثبوت درجة الحرارة ، وأن مثل هذه العلاقة تسمى بالآيزوثيرم والمشكلة تكمن فى صعوبة قياس ضغط الإتزان فى حالات كثيرة كتلك التى تتعلق بالإمتزاز الكيميائى الذى يحدث بشدة ، حيث يصبح ضغط التوازن منخفضًا جدًا ، إضافة إلى التفكك الذى قد يصاحب الإمتزاز الكيميائى سيما فى درجات الحرارة العالية . ويفيد الآيزوثيرم فى استخلاص معلومات مفيدة عن طبيعة الإمتزاز . ويفيد اعتماد الآيزوثيرم على درجة الحرارة فى الحصول على الكميات الثيرموديناميكية الخاصة بعملية الإمتزاز .

الإمتزاز الكيميائى يحدث عادة على السطح وأنه يجرى فى درجة حرارية معينة لحين اكتمال تغطية السطح بالمادة الممتزة على فرض أن التفاعل على السطح لا يشتمل على عملية اندماج (Incorporation) أما فى حالة الإمتزاز الطبيعى فقد يستمر الإمتزاز حين تكوين طبقة إمتزاز بسمك عدة جزيئيات . وهناك نقطة أخرى تخص حركية الدقائق الممتزة ، فقد تكون الدقيقة الممتزة حرة فى الحركة على السطح أو تكون مقيدة بموقع الإمتزاز ، بحيث تنحصر حركتها فى حدود الموقع نفسه . والغاز الذى يعانى امتزازًا من النوع الأول ، أى عندما تكون جزيئياته الممتزة حرة الحركة على السطح ، فانه يسلك على السطح سلوك غاز له القدرة على الحركة ضمن بعدين . وتقرر حالة الدقائق الممتزة على سطح نوع الآيزوثيرم الذى يمكن الحصول عليه عند الإمتزاز .

والإمتزاز المحدد بطبقة جزيئية واحدة على السطح له أهمية خاصة ، حيث يستبعد حدوث تفاعلات بين الدقائق الممتزة فى التغطية المنخفضة للسطح . أى أنه عندما يكون جزء صغير من السطح فقط مغطى بالمادة فإن الدقائق تكون عادة ممتزة على مواقع متبعثرة ومتباعدة عن بعضها البعض بحيث يستبعد أن تتأثر الدقائق ببعضها البعض . والغاز الذى يعانى مثل هذا الإمتزاز يسلك سلوك غاز له القدرة الحركية على بعدين ، بحيث يصح كتابة :

$$\phi A = nRT \qquad (1)$$

حيث ϕ ضغط السطح وهو ضغط الغاز على بعدين ، A المساحة التى يشغلها الغاز الممتز ، n عدد مولات الغاز الممتز ، R ثابت الغاز و T درجة الحرارة المطلقة . ويمكن من هذه العلاقة التوصل إلى ايزوثيرم مناظر إلى قانون هنرى الخاص بذوبان الغازات فى السوائل ، ويدعى عندئذ بآيزوثيرم هنرى للإمتزاز والذى يعبر عنه بـ :

$$n = \text{ثابت} \cdot P \qquad (2)$$

حيث تتناسب كمية الإمتزاز n مع ضغط الإتزان p .

وقد استطاع لنكماير اشتقاق آيزوثيرم هنرى للإمتزاز من دراسة حركيات الإمتزاز والإبتزاز . وينطبق الآيزوثيرم المشتق على الإمتزاز الموقعى المحدد بطبقة جزيئية واحدة ، حيث تعانى الجزيئية إمتزازاً على موقع واحد وتتحدد حركته فى حدود الموقع ، بحيث تكون سرعة الإمتزاز (r_a) :

$$r_a = \sigma \frac{P}{(2 \pi m kT)^{\frac{1}{2}}} (1 - \theta) \exp(- E_a/RT) \qquad (3)$$

حيث σ معامل التكثيف ، E_a طاقة تنشيط الإمتزاز . وبالنظر لعدم اعتمادية كل من σ و E_a على مدى التغطية (θ) . فإنه يصح الافتراض بعدم تأثر الدقيقة الممتزة بالجزيئيات الممتزة الأخرى . وتكون سرعة الإبتزاز (r_d) :

$$r_d = \delta \theta \exp(- E_d/RT) \qquad (4)$$

وعند حدوث الإتزان تصبح :

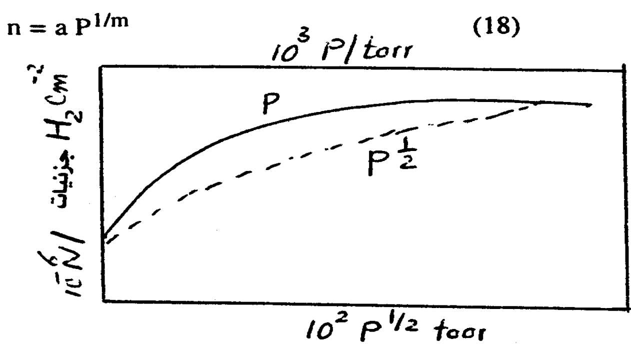
$$r_a = r_d \qquad (5)$$

بحيث أن :

$$\sigma (1 - \theta) \frac{P}{(2 \pi m kT)^{\frac{1}{2}}} \exp(- E_a/RT) = \delta \theta \exp(- E_d/RT) \qquad (6)$$

حيث n_{m_i} و n_{m_j} تعبران عن كميات الإبتزاز بالحالتين i و j على التوالى بحيث أن مجموع الكميتين يؤلف طبقة جزيئية واحدة على السطح ، b_i و b_j تعبـران عن حالتى الإمتزاز بحرارتى إمتزاز مختلفتين . فالهيدروجين الممتز على النيكل يعانى نوعين من الإمتزاز الجزيئى والمتفكك . فإذا رسمت مولات الغاز الممتز (n) علـى رق النيكل فى 273° مطلقة مقابل الجذر التربيعى للضغط المتوازن P تظهر علاقة خطية فى الضغوط المنخفضة ($P < 3 \times 10^{-3}$ torr) كما فى الشكل (2) . ويفترض عند وضع المعـادلة (17) عدم تجانس سطح الإمتزاز ووجود مواقع مختلفة الطاقة على السطح ، ومع ذلك فإن للمواقع المختلفة حرارة إمتزاز ثابتة . وقد تختلف حرارة الإمتزاز بالنسبة للمواقع المختلفة مما يترتب عليها تغير قيمة b فى المعـادلة (17) ، وعندئذ يجب إبدال حاصل الجمع بتكامل . وقد تختلف حرارة الإمتزاز مع المواقع وتغطية السطح ، كأن تقل حرارة الإمتزاز بصورة لوغارتيمية ، حيث عند تكامل المعادلة (17) يمكن الحصول على العلاقة :

$$n = a P^{1/m} \qquad (18)$$



الشكل (٢) أيزوثيرم الإمتزاز لنظام H_2/Ni فى درجة ٢٧٣ مطلقة

والتى تم التوصل إليها من قبل فرندلج ، ولذا يدعى الأيزوثيرم بأيزوثيرم فرندلج للإمتزاز . وقد تكون العلاقة بين حرارة الإمتزاز q ومدى التغطية θ خطية كما فى المعادلة :

$$q = q_o (1 - \alpha \theta) \qquad (19)$$

فإذا عوضَ عن المقدار q فى المعـادلة (7) بما يساويه من المعادلة (19) وجعل

$$q = -(E_a - E_d)$$

وباعتبار أن :

$$b_o = \frac{\sigma}{\delta\,(2\,\pi\, m\, kT)^{\frac{1}{2}}} \qquad (20)$$

فإنه يستحصل على :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = b_o\, P \exp\,[\, q_o\,(1-\alpha\,\theta)/RT\,] \qquad (21)$$

ويأخذ لوغاريتم الطرفين وإعادة تنظيم المعادلة يستحصل على :

$$\ln P = -\ln\,[\, b_o \exp\,(q_o/RT)\,] + \frac{q_o\,\alpha\,\theta}{RT} + \ln\,\frac{\theta}{1-\theta} \qquad (22)$$

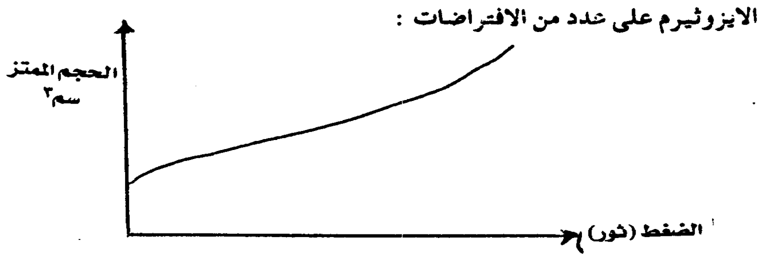
وتكون قيمة المقدار الوسطى فى الجهة اليمنى من المعادلة (22) كبيرة بينما تكون قيمة المقدار الأخير قريبة من الصفر . وإذا عوض عن الجزء المحصور بين القوسين فى المعادلة (22) بـ A_o فإن بالإمكان تحويل المعادلة إلى ايزوثيرم تيمكن للإمتزاز كما فى :

$$n = n_m\,\frac{RT}{q_o\,\alpha}\,\ln\,(A_o\,P) \qquad (23)$$

والمعادلة الأخيرة تعبر عن العلاقة اللوغاريتمية بين التغطية θ وضغط الإتزان P .

ويحدث غالبًا فى الإمتزاز الطبيعى أن يستمر الإمتزاز مع التغطية لحين تكوين طبقة متعددة الجزيئيات على سطح الإمتزاز . وعندما يرسم n مقابل P فإن الإمتزاز يبدو كما لو كان قد وصل حد الثبوت أول الأمر ثم لا يلبث أن يزداد ثانية . ويبين الشكل (3) مثل هذا السلوك بالنسبة لإمتزاز النتروجين على السليكا .

وقد استطاع العلماء برونر (Bronrauer) وايميت (Emmett) وتيلر (Teller) إيجاد ايزوثيرم لإمتزاز متعدد الجزيئيات وسمى بايزوثيرم بى . أى . تى. والذى يفاد منه (PET Isotherm) فى إيجاد المساحة السطحية للمواد الصلبة المسامية . ويبنى الايزوثيرم على عدد من الافتراضات :



الشكل (٣) إمتزاز النتروجين على السليكا بدرجة 77 مطلقة

(١) أنه محاولة لتعميم العلاقة الخاصة بالإمتزاز الموقعي المحدد في طبقة جزيئية واحدة .

(٢) يكون السطح الذى يتم عليه الإمتزاز متجانساً ولا تحدث تداخلات وتفاعلات بين الدقائق الممتزة على السطح .

(٣) يتكون عمود من جزيئيات الغاز أو المادة الممتزة على الموقع الخالى الواحد ، ولا تتداخل أو تتفاعل الزعمدة المختلفة مع بعضها البعض . وتكون حرارة الإمتزاز في الطبقة الثانية أو العليا في حدود حرارة التكثيف (q_L) .

ويمكن اشتقاق معادلة الايزوثيرم من دراسات الحركيات أو بالطرق الاحصائية ، حيث يستحصل على :

$$\frac{P}{n\,(P_o - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \cdot \frac{P}{P_o} \qquad (24)$$

حيث n عدد مولات الإمتزاز عند ضغط التوازن P و n_m عدد مولات الإمتزاز في الطبقة الجزيئية الأولى و P_o ضغط البخار المشبع للغاز الممتز في درجة حرارة القياس .

ويشتمل الثابت C على الفرق بين حرارة الإمتزاز للطبقة الجزيئية الأولى (q_1) وحرارة الإمتزاز في الطبقات التالية (q_L) كما في :

$$C = \exp\left[(q_1 - q_1)/RT \right] \qquad (25)$$

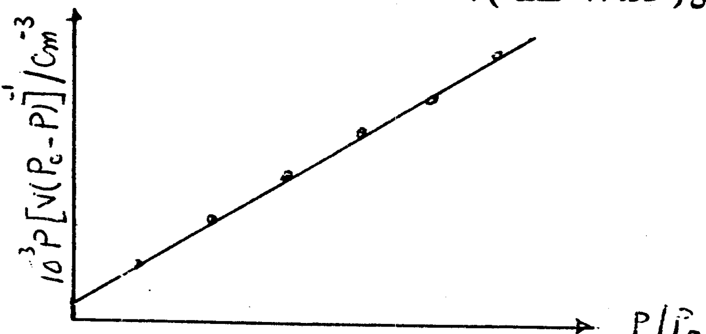
وتكون العلاقة بين قيم $\frac{P}{[\,n\,(P_o - P)\,]}$ مقابل قيم $\frac{P}{P_o}$ خطية عند انطباق المعادلة (24) . ويستحصل من العلاقة الخطية على قيم n_m و C ، ويبين الشكل (4) علاقة بيانية وفق المعادلة (24) بالنسبة لإمتزاز النتروجين على السليكا . ويمكن الاستعاضة عن n في المعادلة (24) بحجم الغاز الممتز v ، فتصبح المعادلة عندئذ كما في :

$$\frac{P}{v\,(P_o - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \cdot \frac{P}{P_o} \qquad (26)$$

حيث v_m هو حجم الغاز اللازم لتكوين طبقة جزيئية على السطح في درجة حرارة القياسات . والعلاقة وفق المعادلة تكون خطية عادة في المدى $0.05 < P/Po < 0.3$.

ولغرض إيجاد المساحة السطحية الفعلية من المقدار v_m (أو n_m) لابد من معرفة المساحة السطحية الفعلية لجزيئية الغاز التى تعانى الأمتزاز على السطح . ولغرض حساب مساحة الجزيئية الممتزة يفترض تراص الجزيئيات في طبقة الإمتزاز وفق نظام تراص المسدس (Hexagonal Close Packed) وتكون كثافة الغاز الممتز نفس كثافة

الغـاز المتـصـلب (Solidified) . وتظهر عدم الدقة فى تقديرات المساحة السطحية للمواد الصلبة وفق العلاقة (26) بسبب عدم الدقة فى تقدير مساحة مقطع الجزيئية الممتزة . وهناك مشكلة تكمن فى صعوبة تقدير المساحة السطحية الصغيرة كما هى الحالة مع المساحة السطحية للرقائق الفلزية (Metal Films) . وتنجم الصعوبة بسبب كون كمية الإمتزاز على مثل هذه المساحة مقاربة لكمية الغاز الضائعة فى أجزاء الجهاز وذلك من جراء تمدد الغاز فى جهاز التجربة من المصدر الذى يحفظ فيه الغاز إلى الإناء الذى يوضع فيه الرق الفلزى المراد قياس مساحته السطحية . ويمكن التغلب على المشكلة إلى حد ما بجعل غاز الإمتزاز ذى ضغط بخار مشبع منخفض فى درجة حرارة القياس (عادة 77° مطلقة) .



شكل (٤) إمتزاز النتروجين على جل السليكاجل بدرجة 77 مطلقة حسب علاقة بى أى تى

حرارة الإمتزاز Heat of Adsorption :

تفيد حرارة الإمتزاز فى معرفة قوة الرابطة المتكونة فى عملية الإمتزاز . ويمكن إيجاد حرارة الإمتزاز من حساب اعتماد ضغط الإتزان فى عملية الإمتزاز على درجة الحرارة . ويمكن كذلك قياس حرارة الإمتزاز عمليا باستعمال المسعر (Calorimeter) وتستعمل أنواع مختلفة من المساعر فى قياسات حرارة الإمتزاز . فالمعروف أن كمية الحرارة المتبادلة فى نظام معين مع المحيط الخارجى تتوقف على الظروف وعلى طريقة قياس التبادل الحرارى لأن الحرارة كما هو معروف من دراسة قوانين الثرموديناميك ليست دالة للحالة .

تتحرر عادة كمية من الحرارة عند إمتزاز n_s جزيئية لمادة ما على مقدار معين من سطح الإمتزاز (جرام واحد مثلاً) ، وتدعى هذه الحرارة بحرارة التكامل للإمتزاز (Integral Heat of Adsorption) ويرمز إليها بـ q_{int} . والواقع أن حرارة التكامل للإمتزاز تعبر عن الفرق بين طاقة الغاز (E_g) وطاقة الجزيئيات الممتزة (E_s) ، ولذا فإنه على فرض عدم حدوث شغل خارجي في عملية الإمتزاز ، فإن :

$$q_{int} = n_s (e_g - E_s) \qquad (27)$$

وتقاس حرارة الإمتزاز بالكيلو جول للمول (أو للجرام) ، ولذا يتضح من المعادلة (27) أنها تتناسب مع كمية الإمتزاز n_s . والآن إذا زيدت كمية الإمتزاز بمقدار dn_s بحيث تتحرر كمية إضافية من الحرارة مقدارها $dq_{int.}$ فإن :

$$q_{diff.} = \left(\frac{dq_{int.}}{dn_s} \right) \qquad (28)$$

وتسمى $q_{diff.}$ الحرارة التفاضلية للإمتزاز (Differential Heat Adsorption) . وعندما يتم الإمتزاز في درجة حرارة ثابتة ودون حدوث تغير محسوس في العدد الكلي للجزيئيات فإن شغلاً معيناً ينتج من العملية . إذ يختفي حجم dv من الغاز عند ضغط P والذي يناظر إلى dn_s من الجزيئيات الممتزة فإن الشغل المنجز باعتبار الحالة المثالية يكون :

$$Pdv = dn_s \, RT \qquad (29)$$

ويكون الشغل المنجز من قبل الجزيئية الواحدة RT . ويتحول هذا الشغل إلى حرارة تضاف إلى حرارة الإمتزاز التفاضلية $q_{diff.}$ لتكون الحرارة الناتجة كما في :

$$q_{iso.} = q_{diff.} + RT \qquad (30)$$

وتسمى $q_{iso.}$ بحرارة الإمتزاز الايزوستيرية (Isosteric Heat of Adsodption) . ويمكن الحصول على قيمة $q_{iso.}$ من تطبيق معادلة كلاسيوس - كلابيرون على ايزوثيرمات مستحصلة عند نفس كمية الإمتزاز ، بحيث أن :

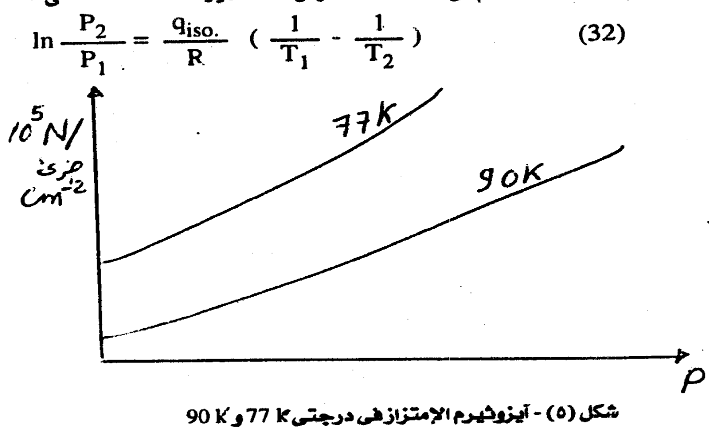
$$q_{iso.} = RT_2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\theta \qquad (31)$$

ويتوقف نوع الحرارة المقاسة أثناء الإضافات القليلة من الغاز على سطح الإمتزاز على مقدار الحرارة المنتقلة إلى المسعر من جراء حدوث الشغل الخارجي . فإذا لم يحصل أي انتقال حراري من جراء الشغل الخارجي فإن الحرارة المقاسة تعبر عن $q_{diff.}$. أما إذا

حدث انتقال تام للحرارة الناجمة من الشغل الخارجى إلى المسعر فإن الحرارة المقاسة هى $q_{iso.}$ لأن $q_{iso.}$ تزيد على $q_{diff.}$ وفق المعادلة (30) بمقدار RT الذى يعبر عن أقصى شغل منجز من قبل الغاز وباعتبار الحالة المثالية . والواقع أن الحرارة المقاسة عملياً هى ليست $q_{diff.}$ ولا هى $q_{iso.}$ وإنما تعبر عن قيمة وسط بين الحرارتين وتسمى الحرارة التفاضلية المسعرية للإمتزاز .

ويمكن الحصول على $q_{iso.}$ حسابياً من آيزوثيرم الإمتزاز فى درجتين حراريتين كما فى الشكل (5) . إذ يتم تثبيت قيمة معينة لكمية الإمتزاز (على المحور العمودى) وتستخدم قيمتان للضغط المتوازن P (P_1 و P_2) فى درجتى الحرارة T_1 و T_2 (على الآيزوثيرمين) ، ثم تعوض هذه القيم فى معادلة كلاسيوس- كلابيرون المتكاملة كما فى :

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{q_{iso.}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \qquad (32)$$



شكل (٥) - آيزوثيرم الإمتزاز فى درجتى 77 K و 90 K
للنظام المشتمل على إمتزاز CO على مسحوق النحاس .

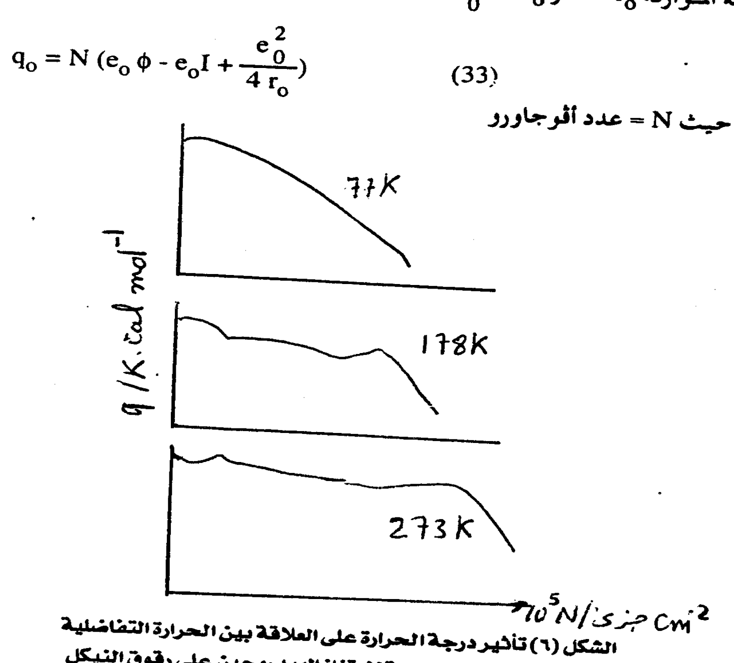
وتتناقص حرارة الإمتزاز عادة مع تزايد كمية الإمتزاز كما فى الشكل (6) ، ويعزى تناقص حرارة الإمتزاز على هذا النحو إلى عدم تجانس سطح الإمتزاز . فهناك مواقع فعالة ترتبط بحرارة إمتزاز عالية ومواقع أخرى أقل فعالية وتمتاز بحرارة إمتزاز أقل . يضاف إلى هذا العامل عامل التنافر الذى ينشأ بين الدقائق الممتزة ويزداد هذا التنافر مع تزايد كمية الإمتزاز نتيجة لاقتراب الدقائق الممتزة من بعضها البعض . ويمكن تقدير حرارة الإمتزاز حسابياً بالنسبة للإمتزاز الذى يشتمل على تكوين روابط

آيونية أو روابط تساهمية بين الدقائق الممتزة وسطح الإمتزاز . ويمكن مقارنة القيم الحسابية مع القيم العملية بالنسبة للتغطية (θ) الصغيرة القريبة من الصفر ، حيث يفترض عندئذ عدم وجود تفاعل بين الدقائق الممتزة .

ويمكن تصوّر تكوين رابطة أيونية فى عملية الإمتزاز بخطوتين - الخطوة الأولى تشتمل على انتقال ألكترون من جزيئية الغاز إلى ذرة السطح ، ومن ثم يقترب الأيون الغازى من ذرة السطح المتأينة حتى تكون المسافة بينهما مساوية للمسافة المتوازنة للزوج الأيونى المستقر . ويشتمل انتقال الألكترون من جزيئية الغاز إلى ذرة السطح على اكتساب طاقة مقدارها ($e_o\phi - e_oI$) حيث $e_o\phi$ يعبر عن دالة الشغل و e_oI جهد التأين (Ionization Potential) . وتبلغ طاقة التجاذب اللازمة لتقريب الأيونين إلى المسافة المتوازنة r_o المقدار $e_0^2 / 4 r_o$. وتكون حرارة الإمتزاز (q_o) عندئذ مساوية إلى :

$$q_o = N \left(e_o \phi - e_oI + \frac{e_0^2}{4 r_o}\right) \qquad (33)$$

حيث N = عدد أفوجادرو



الشكل (٦) تأثير درجة الحرارة على العلاقة بين الحرارة التفاضلية للإمتزاز والتغطية بالنسبة لإمتزاز الهيدروجين على رقوق النيكل

ولا يمكن الحصول على نتائج معقولة باستخدام المعادلة (33) فى حالة إمتزاز بعض الغازات كالهيدروجين والأوكسجين على السطوح الفلزية . ولذا يلزم اعتبار الروابط المتكونة فى هذه الحالات على أنها روابط تساهمية . ويمكن توضيح الصورة بدلالة إمتزاز غاز الهيدروجين H_2 على سطح فلز مثل Me كما فى :

$$2\,Me + H_2 \longrightarrow 2\,Me - H$$

والمعادلة هذه لا تصور بصورة دقيقة الحالة التى نحن بصددها لأن الإمتزاز الكيميائى لا يشتمل عمليًا على كسر الرابطة بين الذرات الفلزية (Me - Me) أثناء عملية الإمتزاز . ويعبر عن حرارة الإمتزاز بافتراض تكوين الرابطة التساهمية عند الإمتزاز وفق المعادلة :

$$q_o - 2\,E_{Me-H} - E_{H-H} \qquad (34)$$

حيث E_{Me-H} و E_{H-H} تمثلان طاقة الرابطة بالنسبة للهيدروجين الممتز وللهيدروجين الغازى على التوالى . والصعوبة التى تواجهنا لحساب حرارة الإمتزاز q_o تكمن فى معرفة قيمة المقدار E_{Me-H} . وقد جرت العادة على حساب E_{Me-H} من علاقة بولنج (Pauling Relationship) كما فى :

$$E_{Me-H} = \frac{1}{2}(E_{Me-Me} + E_{H-H}) + 23.06\,(X_{Me} - X_H)^2 \qquad (35)$$

والمقدار الأخير $23.06\,(X_{Me} - X_H)^2$ يشتمل على السالبية الكهربائية (Electronegativity) . ويستحصل على قيمة المقدار E_{Me-Me} من حرارة تصعيد الفلز $U_{aub.}$ من العلاقة :

$$E_{M-Me} = \frac{2}{12}\,U_{sub.} \qquad (36)$$

والمعادلة (36) موضوعة بالنسبة للفلز الذى يمتاز بهيكل بلورى من النوع المكعب المركزى الوجه (Face Centered Cubic) حيث تكون الذرة الواحدة محاطة بـإثنى عشر (12) ذرة مجاورة . ويمكن الحصول من المعادلتين (34) و (35) على المعادلة :

$$q_o = E_{Me-Me} + 46.12\,(X_{Me} - X_H)^2 \qquad (37)$$

وقد استخدمت طريقتان للحصول على الفرق فى السالبية الكهربائية $(X_{Me} - X_H)$.

(١) بواسطة العزم القطبى M للرابطة Me - H . ويمكن حساب M من قياسات جهد السطح ولو أن الطريقة ليست سهلة لأن هناك صعوبات مختلفة بخصوص تقدير M.

(٢) من قيمة دالة الشغل وباستخدام العلاقة $X_{Me} = 0.355\,e_o\,\phi$ لحساب السالبية الكهربائية للفلز بينما يمكن الحصول على قيمة X_H من المراجع .

****

أســـئلة عامــة

أسئلة عامة

١ - ما هى أنواع العوامل الحفازة ، وما هى الأسس التى يقوم عليها العوامل الحفازة ، وما هى العوامل التى تؤثر فى فاعلية العامل الحافز ؟

٢ - ما هى أهم الخطوات التى يمكن إتباعها فى تحضير العوامل الحفازة ؟

٣ - وضح كيف تتحول مستويات الطاقة الذرية لفلز ما إلى حزم طاقة فى حالة الفلز الصلب ؟

٤ - اشرح أهمية حزم الطاقة فى تقسيم المواد إلى موصلات وعوازل وأشباه موصلات ؟

٥ - اشرح أنواع العيوب البللورية ، وبين أهميتها فى النشاط الحفزى للعوامل الحفازة ؟

٦ - وضح كيف يمكنك التفرقة بين المادة المرقاة والعامل الحافز العادى ؟

٧ - بين بالشرح الفروق بين التسمم والإعاقة والإتساخ . ثم وضح كيف يمكن التخلص من سلبيات هذه الظواهر فى التفاعل الكيميائى ؟

٨ - بين أوجه الشبه والخلاف بين المرقى والحامل ؟

٩ - اشرح العلاقة بين النشاط الحفزى وميكانيكية التفاعل الكيميائى الغير متجانس ؟

١٠ - وضح الفرق بين حركية التفاعل الحفزى الغير متجانس والتفاعل الحفزى المتجانس ؟

١١ - تكلم بالتفصيل عن ظاهرة الإمتزاز ؟

١٢ - بين بالشرح والرسم أنواع الإمتزاز ؟

١٣ - أذكر الفرق بين الإمتزاز الفيزيائى والكيميائى ؟

١٤ - اشرح كل من الإمتزاز الموقعى والإمتزاز غير الموقعى ؟

١٥ - وضح الفرق بين الإمتصاص والإمتزاز ؟

١٦ - اكتب مذكرات وافية عن :

(أ) طاقات الإمتزاز . (ب) حركيات الإمتزاز والإبتزاز .

١٧ - تكلم عن قياسات الإمتزاز والإبتزاز والإمتصاص ؟

١٨- اشرح العلاقة بين الإمتزاز والاندماج ؟

١٩- تكلم بالتفصيل عن ظاهرة الشد السطحى ؟ وبين كيف يمكن تعريف الشد السطحى بدلالة الطاقة لوحدة مساحة السطح ؟

٢٠- بين مع الرسم والمعادلات الخاصية الشعرية ؟

٢١- وضح باختصار تأثير درجة الحرارة على الشد السطحى ؟

٢٢- تكلم عن ضغط الغشاء والقوانين الغازية ؟

٢٣- وضح رياضياً بالمعادلات معنى ايزوثيرمات الإمتزاز ؟

٢٤- اكتب مذكرات وافية عن حرارة الإمتزاز ؟

٢٥- اشرح مع الرسم منحنيات تأثير درجة الحرارة على العلاقة التفصيلية للإمتزاز والتغطية بالنسبة لإمتزاز الهيدروجين على رقوق النيكل ؟

المراجـــع

المراجع

المراجع العربية :

١ - **الكيمياء الفيزيائية :** ف. كيريف ، دار مير للطباعة والنشر ، ١٩٨٠ .

٢ - **كيمياء السطح والعوامل المساعدة :** أ.د. جلال محمد صالح ، جامعة دمشق ١٩٨٠ .

٣ - **الكيمياء الفيزيائية :** جوردن بارو ، الدار الدولية للنشر والتوزيع ، دار ماكجروهيل للنشر ١٩٩٠ .

٤ - **الكيمياء الحركية والكهربية :** أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل ، دار النشر للجامعات ٢٠٠٣ .

٥ - **أسس الكيمياء الفيزيائية :** أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل ، (تحت الطبع) .

المراجع الأجنبية :

1. **G. C. Bond, "Catalysis by Metals"** Academic Press, New York, 1962.
2. **T. B. Grimley, "Chemisorption"** edited by W. F. Garner, Butterworths, London 1957.
3. **T. I. Taylar, "Catalysis"** edited by P. H. Emmett, Reinhold, New York, 1957.
4. **G. A. Somerjei, "Principles of surface chemistry"** Prentice-Hall, Engkewood cliffs, New Jersey, 1972.
5. **K. J. Laidler, "Catalysis"** edited by P. H. Emmet Rwdinhold, New York, 1954.
6. **P. H. Emmett, "Catalysis"** Redinhold, New York, 1954.
7. **H. Pines and J. Manassen, "Advances in Catalysis"**, 1966.
8. **A. W. Adamson, "Physical Chemistry of surfaces"** John wiley and sons, New York, 1976.
9. **A. I. N. Keulemans and G. C. A. Schuit, "The Mechanism of Heterogneous Catalysis"** Elsevier, Amsterdam, 1960.

10. P. G. Ashmore, "Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions" Butterworths, London, 1963.

11. **G. Wedler, "Chemisorption; An Experimental Approach",** Butterworths, London, 1976.

12. **H. Moesta, "Chemisorption and Ionzation in Metal-Metal** Systems" Springer-Verlag, Bertin, 1968.

13. **D. M. Youmg and A. D. Crowell, "Physical Adsorotion of** Gases", Butterwarths, London, 1962.

14. **J. H. de Boer,** "The Dynamical Character of Adsorption" Oxford Univ, Press, 1953.

15. **S. Ross and J. P. Oliver, "On Physical Adsorption Inlercience".** New York, 1964.

16. **R. H. Griffith and J. D. F. Marsh, "Contact Catatysis"** Oxford Univ, Press, 1957.

17. **N. Taylar and R. Creasy, "Adsorption Desorption Dhemomena"** Academic Press, London, 1972.

18. **S. Glasstone and D. Lewis, "Elements of Physical Chemistry"** MacMillan & Co. Ltd, 1962.

19. **G. M. Barow, "Physical Chemistry"** McGraw-Hill Co, 1973.

20. **A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces"** John Wiley & Sons, 1976.

21. **P. A. Atkins, "Physical Chemistry",** Oxford Univ, Press, Oxford, 1978.

المصطلحات العلمية

المصطلحات العلمية

Activated Complex	معقد منشط
Active Centers	مراكز فعالة
Carrier	حامل
Catalyst	عامل حفز
Catalyst Compound	عامل حافز مركب
Catalyst Metal	عامل حافز فلزى
Compensation effect	تأثير التعويض
Conductar	موصل
Corner atoms	ذرات الأركان
Cracking	تكسير
Cracks	شقوق
Crystal defect	عيب بللورى
Dislocation	انخلاع
Dislocation edge	انخلاع حافة
Dislocation Screw	انخلاع لولبى
Electron Diffraction	حيود الإلكترون
Energy Bands	حزمة الطاقة
Fouling	اتساخ
Frequency factor	عامل التردد
Impusity Levels	مستويات الشوائب
Isulator	عازل
Interstitial	بينى
Poisoning	تسمم
Pores	مسامات
Positive Holes	ثقوب موجبة
Preferential Adsorption	إمتزاز مفضل
Promiter	مرقى
Retardation	إعاقة
Swmi-Conductor	شبه موصل
Sintering	تلبد
Support	سند
Supported	مسند
Vacaneies	فراغات
Absorption	إمتصاص
Absorbate	ممتز
Absorbent	إمتزاز
Localized	موقعى
Chemisorption	إمتزاز كيميائى
Coverage	تغطية
Crystal	بلورة
Defect	عيب
Crystal Grain Boundaries	فواصل الحبيبات البللورية
Desorption	إبتزاز
Desorption Coefficient	معامل إمتزاز
Dispersion Forces	قوى التشتت
Energy Barrier	حاجز الطاقة
Flow System	نظام إنسياب
Gauge	مقياس
Gauge ionization	مقياس التأين
Ground state	حالة الأساس
Heat Content	محتوى حرارى

غير متجانس	Heterogeneous
متجانس	Homogeous
إندماج	Incorporation
علاقة تساوى الضغط - ايزوبار	Isobar
علاقة تساوى الإمتزاز - ايزوكور	Isochore
علاقة تساوى الحرارة - ايزوثيرم	Isostere
معدل المسار الحر	Mean Free Path
رقوق فلزية	Metal Films
انتقالية	Mobility
عزم القصور الذاتى	Moment of Inertia
غير قطبى	Non-Polar
مضخة	Pamp
رنين	Resonance
احتمالية الإلتزاق	Sticking Probability
الطاقة الحرة للسطح	Surface free energy
قوى التكافؤ	Valancy Forces
مسعر	Calorimeter
السالبية الكهربية	Electronregativity
ايزوثيرم	Isotherm

الملاحق

جدول رقم (١)

تصنيف الفلزات وأشباه الفلزات على أساس قدرتها على إمتزاز بعض الغازات من تجارب ترابنال Trapnall

المجموعة	الفلـــــزات	الفلـــــزات						
		O_2	C_2H_2	C_2H_4	CO	H_2	CO_2	N_2
A	Ca, Sr, Ba, Ti, Zn, HF, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Re	A	A	A	A	A	A	A
B_1	Ni, Co	A	A	A	A	A	A	NA
B_2	Pd, Rh, Ir, Pt	A	A	A	A	A	NA	NA
C	Mn,Al,Au,Cu	A	A	A	A	NA	NA	NA
D	.K	A	A	NA	NA	NA	NA	NA
E	Ag,Mg,Cd,Zn	A	NA	NA	NA	NA	NA	NA
F	Te, Se	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

حيث :

A : يعنى أن الغاز يعانى إمتزازًا على سطح العنصر الفلزى .

NA : يشير إلى عدم إمكان تحقق الإمتزاز .

المجموعة : يقصد بها الفلزات المدرجة تحت حقل « الفلزات » والتى تبدى ظاهرة الإمتزاز أو عدم الإمتزاز .

جدول رقم (٢)

بعض الخواص الطبيعية للفلزات فى السلاسل الثلاث الطويلة من الجدول الدوري . تجد التفاصيل عن الرموز والوحدات الخاصة بها بعد الجدول مباشرة .

فلزات السلسلة الطويلة

M	l	r	T_m	T_b	L_s	ϕ	d	p	E°	x
K	b.c.c.	2.31	63	760	21.5	2.15	0.86	6.6	-2.92	+0.52
Ca	f.c.c.	1.96	850	1440	46	2.76	1.55	4.24	-2.84	+1.10
So	c.p.h.	1.66	1400	3900	93	3.3	-	-	-	-
Ti	c.p.h.	1.46	1660	3535	112	3.95	4.51	47.8	-1.75	+1.25
V	b.c.c.	1.31	1900	3000	121	4.12	6.11	24.8	-1.5	+1.4
Cr	b.c.c.	1.25	1550	2482	94	4.58	7.14	13.0	-0.71	+3.08
Mn	A 6	10.29	1245	2097	68	3.83	7.44	-	-1.05	+11.8
Fe	b.ç.c.	1.24	1540	2735	99	4.48	7.87	10	-0.44	-
Co	f.c.c	1.25	1493	3550	102	4.41	8.90	5.67	-0.27	-
Ni	f.c.c	1.24	1455	2732	101	4.50	8.90	7.8	-0.23	-
Cu	f.c.c.	1.27	1083	2595	81	4.64	8.96	1.72	+0.34	-0.09
Zn	c.p.h.	1.33	419	906	30	3.66	7.14	5.8	-0.76	-0.16
Ga	A 11	1.33	29.7	1983	66	3.80	5.97	56.8	-0.52	-0.24

(تابع)جدول رقم (٢)

فلزات السلسلة الثانية

M	l	r	T_m	T_b	L_s	ϕ	d	p	E°	x
Nb	b.c.c.	2.43	39	679	20.5	2.13	1.53	12.0	-2.98	+0.21
Sr	f.c.c.	2.15	770	1380	39.2	2.35	2.6	23	-2.89	-0.20
Y	c.p.h.	1.80	1452	4100	103	3.3	4.34	-	-	+5.3
Zr	c.p.h.	1.58	1852	5000	142	3.60	6.55	45	-	+1.28
Nb	b.c.c.	1.43	2468	3300	185	3.99	8.57	13.2	-	+1.5
Mo	b.c.c.	1.36	2622	4800	155	4.48	10.2	5.78	-0.2	+0.04
Tc	c.p.h.	1.36	2140	-	140	4.4	11.50	-	-	+6.3
Ru	c.p.h.	1.62	2400	4900	160	4.52	11.90	7.4	-	+0.50
Rh	f.c.c	1.34	1966	4500	138	4.65	12.44	4.51	+0.6	+1.11
Pd	f.e.c	1.37	1554	3980	91	4.49	12.02	10.8	+0.83	+5.4
Ag	f.c.c.	1.44	960	2212	68	4.44	10.49	1.59	+0.80	-0.20
Cd	c.p.h.	1.48	321	767	26.5	4.00	8.65	6.83	-0.40	-0.18
In	A 6	1.62	156	2000	58	-	7.31	9	-0.34	-0.11
Sn	A 5	1.50	232	2337	70	4.09	7.3	11.5	-0.14	-0.25

(تابع)جدول رقم (٢)
فلزات السلسلة الثالثة

M	l	r	T_m	T_b	L_s	ϕ	d	ρ	E°	x
Cs	b.c.c.	2.26	30	690	18.8	1.89	1.90	19.0	-2.92	-0.22
Ba	b.c.c.	2.27	710	1500	42	2.28	305	60	-2.92	+0.9
La	c.p.h.	1.86	835	4242	93	3.3	6.2	-	-2.4	-
Hf	c.p.h.	1.57	2130	5400	170	3.53	13.36	32.4	-	-
Ta	b.c.c.	1.43	2996	5300	185	3.96	16.6	12.4	-	+0.87
W	b.c.c.	1.37	3410	5900	202	4.56	19.3	5.48	-	+0.28
Re	c.p.h.	1.37	3167	5900	189	4.74	21.4	21	-	+0.37
Os	c.p.h.	1.33	3045	5500	174	4.55	22.48	9.5	-	+0.05
Ir	f.c.c	1.35	2454	5300	165	4.57	22.5	4.9	+1.0	+0.15
Pt	f.c.c	1.38	1773	4530	135	4.52	21.45	10.6	+1.2	+1.10
Au	f.c.c.	1.44	1063	2966	84	4.46	19.3	2.44	+1.42	-0.15
Hg	A 10	1.50	-39	357	14.5	4.52	13.55	96	+0.80	-0.17
Tl	c.p.h.	1.70	303	1457	43	3.84	11.85	18	-0.33	-0.24
Pb	f.c.c	1.75	327	1750	46.3	3.94	11.3	22	-0.13	-0.12

M = رمز الفلز ، والخط أسفل الرمز يدل علي وجود صور ثابتة ومستقرة للعنصر .

l = يبين التركيب الطبيعي للشبكة حسب درجة الحرارة والضغط :
f.c.c. يدل علي تركيب مكعب مركزي الوجه ، c.p.h. يرمز إلي مجسم سداسي ، b.c.c. يدل علي تركيب مكعب مركزي الجسم ، A 5 مجسم رباعي مركزي الجسم ، A 6 مجسم رباعي مركزي الوجه ، A 10 معينى ، A 11 مكعب مركزي الجسم مشوه .

r = نصف القطر الذرى بالأنجشتروم

T_m = درجة الإنصهار

T_b = درجة الغليان

L_s = حرارة التصعيد الكافية

ϕ = دالة الشغل بالإلكترونى ڤولت

d = الكثافة بالجرام / سم٣

ρ = المقاومة النوعية

E° = جهد القطب القياسى بالفولت

x = القابلية المغناطيسية للفلز × 10^6

جدول رقم (٣)

قيم السالبية الكهربية للعناصر على قياس بولنك

العنصر	السالبية الكهربائية	العنصر	السالبية الكهربائية	العنصر	السالبية الكهربائية
H	2.20	U	1.38	Ti	2.04
Li	0.98	Mn	1.55	Er	1.24
Na	0.93	Sm	1.17	C	2.55
K	0.82	Np	1.36	Si	1.90
Rb	0.82	Fe	1.83	Ge	2.01
Cs	0.97	Rh	2.28	Sn	1.96
Be	1.57	Ir	2.20	Pb	2.33
Mg	1.31	Gd	1.20	Th	1.25
Ca	1.00	Co	1.91	N	3.04
Sr	0.95	Ni	1.90	P	2.19
Ba	0.89	Pd	2.20	As	2.18
So	1.39	Pt	2.28	Sb	2.05
Y	1.22	Cu	1.65	Bi	2.02
La	1.10	Ag	1.97	Yb	-
Ce	1.12	Au	2.54	O	3.44
Ti	1.54	Dy	1.22	S	2.58
Zr	1.53	Zn	1.81	Se	2.55
Hf	-	Cd	1.69	Te	-
Pr	1.13	Hg	2.00	Lu	1.27
V	1.63	Ho	1.23	F	2.98
Nd	1.14	B	2.04	Cl	3.16
Cr	1.66	Al	1.61	Br	2.96
Mo	2.16	Ga	2.01	I	2.66
W	2.36	In	1.78		

جدول رقم (٤)
خواص بعض الروابط الكيميائية

الرابطة	طاقة التفكك (كيلو سعر) D	طاقة الرابطة (كيلو سعر) E	البعد بين الذرتين r_e (الأنجشتروم)	معدل البعد بين الذرتين r_o
H-H	103.24	104.18	0.7417	0.7509
C-H (ثنائي الذرة)	80	81	1.120	1.130
CH-H	124	-	-	-
CH_2-H	88	98.4	-	-
CH_3-H	101	99.3	-	1.093
C-H (عام)	-	98.7	-	1.08
$HC\equiv C$-H	<121	-	1.064	1.060
C_6H_5-H	102	-	-	1.080
H-CN	114	-	1.066	1.059
H-CO	28	-	-	-
H-CHO	76	-	-	-
CCl_3-H	90	-	-	1.073
NH	85	-	1.038	1.048
NH_2-H	102	93.4	-	1.014
OH	101.5	-	0.971	0.980
HO-H	117.5	110.6	0.958	0.957
H-OOH	90	-	-	1.010
HF	134	135	0.917	0.926
NaH	47	-	1.887	1.901
AlH	67	-	1.646	1.658
Si-H(in SiH_4)	-	76	-	1.480
P-H (in PH_3)	-	77	-	1.419
H-SH	90	83	-	1.334
SH	66-93	-	1.34	1.35
HCl	102.2	103.1	1.275	1.284
Ni-H	60	-	1.475	1.486

(تابع) جدول رقم (٤)

r_o	r_e	E	D	الرابطة
1.475	1.463	-	66	CuH
1.610	1.595	-	19.6	ZnH
1.523	-	59	-	As-H (in AsH_3)
1.471	-	66	-	Se-H (in H_2 Se)
1.423	1.414	87.4	86.5	HBr
1.626	1.617	-	58	AgH
1.535	1.524	-	72	AuH
1.766	1.740	-	8.6	HgH
1.852	1.839	-	42	PbH
1.315	1.312	-	150	C-C (in C_2)
1.54	-	82.6	-	C - C (عام)
1.30	-	145.8	-	C = C (عام)
1.21	-	199.6	-	C ≡ C (عام)
1.207	1.201	194.3	230	HC ≡ VH
1.359	-	142.9	125	H_2 C = CH_2
-	1.543	-	83	H_3 C - CH_3
1.131	1.128	-	255.8	CO
1.163	1.162	192	127	O = CO
-	-	85.5	-	C - O (عام)
1.22	-	176	-	C = O (الديهايد)
1.21	-	179	-	C = O (كيتون)
1.21	-	166	-	H_2 C = O
-	1.41	-	90	HCO - OH
1.43	-	80.2	90	CH_3 - OH
1.43	-	-	90	CH_3 CO - OH
-	-	83.5	90	C_2H_5 - OH
1.537	1.534	-	166	CS
-	-	65	-	C - S (عام)

(تابع) جدول رقم (٤)

r_o	r_e	E	D	الرابطة
1.554	-	128	-	C = S (in CS_2)
1.82	-	-	70	CH_3 - SH
1.81	-	65	69	C_2H_5 - SH
1.82	-	65	73	CH_3 - SCH_3
-	-	125	-	OC = S
1.76	-	81	-	O - Cl (in CCl_4)
1.761	-	78.2	80	CH_3 - Cl
1.21	-	-	72	O - NO
-	-	48	-	H_2 N - OH
-	-	53	-	NO (فى النترات والنتريت)
-	-	145	-	N = O (نتريت)
1.211	1.207	119.1	117.96	O = O (in O_2)
1.48	-	35	50	HO - OH
-	1.610	-	138	AlO
1.43	-	119	-	S = O (SO_2)
1.43	-	104	-	S = O (SO_3)
-	-	-	92	Fe O
-	-	-	<99	NiO
-	-	-	113	CuO
-	-	-	<92	ZnO
-	-	-	32	AgO
-	-	-	94	PbO
-	1.922	-	98	ZnS
2.399	-	-	78	PbS
-	-	-	69	FeCl
-	-	95	-	Fe - Cl (Fe Cl_2)
-	-	81	-	Fe - Cl (Fe Cl_3)
-	-	-	115	NiCl
-	-	-	88	CuCl
-	-	-	72	AgCl

جدول رقم (٥)
وحدات النظام الدولى

الكمية	اسم الوحدة	اسم الوحدة
البعد	متر	m
الكتلة	كيلوجرام	kg
الزمن	ثانية	s
التيار الكهربائي	أمبير	A
درجة الحرارة	درجة كلفن	k
كمية المادة	مول	mol
المساحة	متر مربع	m^2
الحجم	متر مكعب	m^3
الكثافة	كيلو جرام للمتر المكعب	$kg\ m^{-3}$
السرعة	متر في الثانية	ms^{-1}
التعجيل	متر لمربع الثانية	ms^{-2}
القوة	نيوتن	$N = kg\ ms^{-2} = Jm^{-1}$
الضغط	نيوتن للمتر المربع	Nm^{-2}
الطاقة	جول (J)	$J = kg\ m^2\ s^{-2} = Nm$
القدرة	واط (W)	$kg\ m^2\ s^{-3} = J\ s^{-1}$
الشحنة الكهربائية	كولوم (C)	$C = As$
فرق الجهد الكهربائى	فولت (V)	$V = kgm^2\ s^{-3}\ A^{-1} = JA^{-1}\ s^{-1}$
شدة المجال الكهربائي	فولت للمتر	Vm^{-1}
المقاومة الكهربائية	أوم (Ω)	$\Omega = kgm^2\ s^{-3}\ A^{-2} = VA^{-1}$
المتسعة الكهربائية	فاراد (F)	$F = A^2\ s^4\ kg^{-1}\ m^{-2} = AsV^{-1}$

جدول رقم (٦)
وحدات لا تدخل ضمن وحدات النظام الدولى

الكمية	الاسم	الكمية المكافئة في وحدات النظام الدولى
البعد	انكستروم (A°)	10^{-10} m
	انج (in)	0.0254 m
	قدم (ft)	0.3048 m
	ميل	1.609 m
الحجم	لتر	10^{-3} m^{3}
الكتلة	الباوند (Ib)	0.45359 kg
القوة	الداين (dyn)	10^{-5} N
	الباوندال	0.138255 N
الضغط	الجو (atm)	101.325 Nm-2
	تور (mmHg)	133.322 Nm^{-2}
	بار	10^{5} Nm^{-2}
الطاقة	ارك	10^{-7} J
	السعر (cal)	4.1840 J
	الكترون فولت (eV)	0.16021 x 10^{-18} J
القدرة	قوة الحصان (hp)	745.700 W
اللزوجة	بويز (η)	10^{-1} kgm^{-1} s^{-1}
عزم ثنائى القطب	ديباى	3.338 x 10^{-30} mC

جدول رقم (٧)
الكسور والمضاعفات المستعملة مع وحدات النظام الدولى

الاسم	الرمز	القيمة
تيرا	T	10^{12}
كوكا	G	10^{9}
ميكا	M	10^{6}
كيلو	k	10^{3}
دسي	d	10^{-1}
سنتي	c	10^{-2}
ميللي	m	10^{-3}
مايكرو	µ	10^{-6}
نانو	n	10^{-9}
بيكو	p	10^{-12}

جدول رقم (٨)
عوامل التحويل

المقدار	المكافىء فى وحدات SI
(1) انكستروم	10^{-10} m
(1) لتر	10^{-3} m^{3}
(1) جو	101, 325 Nm^{-2}
(1) أرك	10^{-7} J
(1) سعر	4.1840 J
(1) الكترون فولت	0.16021 x 10^{-18} J

جدول رقم (٩)
بعض الثوابت الفيزيائية

القيمة	الرمز	الكمية
2.997×10^{8} ms^{-1}	o	سرعة الضوء
1.60219×10^{-19} C	e	شحنة الإلكترون
6.62620×10^{-34} JS	h	ثابت بلانك
6.02217×10^{23} mol^{-1}	N	عدد أفوجادرو
9.10956×10^{-31} kg	m	كتلة الإلكترون عند السكون
1.66053×10^{-27} kg	m_p	كتلة البروتون عند السكون
9.64867×10^{4} C mol^{-1}	F	ثابت فاراداي
5.291772×10^{-11} m	a_o	نصف قطر بوهر
8.3143 J K-1 mol^{-1}	R	ثابت الغاز
1.3806×10^{-23} J deg^{-1}	k	ثابت بولتزمان
101.325 Nm^{-2}	1 atm	الضغط الجوى